

**Spektroskopische und präparative Beiträge
zur Chemie der Metall- π -Komplexe
mit Kohlenoxid und drei- bis siebengliedrigen
organischen Ligandensystemen**

Rainer Dieter Fischer

1961

Spektroskopische und präparative Beiträge
zur Chemie der Metall- π -Komplexe
mit Kohlenoxid und drei- bis siebengliedrigen organischen Ligandensystemen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Rainer Dieter Fischer
aus
Berlin

1961



1. Berichterstatter: Prof. Dr. E.O. Fischer
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Nov. 1901

Meinem Vater

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1959 bis Juli 1961 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. O. Fischer angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer,

schulde ich tiefen Dank für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für seine wertvollen Anregungen und die ständige persönliche Förderung und Unterstützung.

Dem Institutsvorstand,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

bin ich für die grosszügige Gewährung von Institutsmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

Meinen herzlichen Dank möchte ich an dieser Stelle ausserdem ausdrücken:

Herrn Dr. H. P. Fritz für anregende Diskussionen,

Fräulein H. Hummel für ihre Mithilfe bei der Anfertigung vieler IR-Spektren,

Herrn Dipl. -Chem. H. Keller für seine Hilfe bei der Aufnahme von KMR-Spektren

sowie zahlreichen Kollegen aus dem Arbeitskreis für die Überlassung von Substanzproben.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Spektroskopische Untersuchungen	3
I. Frequenzspektroskopische Untersuchungen der C-O-Valenz- schwingungen	3
1. Die Natur der C-O-Bindung in Kohlenmonoxid und Metall- carbonylen	3
2. ν -C-O-Bandenanzahl und -Zuordnung für Aromaten-metall- carbonyle	5
3. Der Einfluss "herkömmlicher" funktioneller Gruppen auf die CO-Frequenz	8
a. Substitution am Ligandensystem	8
b. Substitution unmittelbar am Metallatom	11
4. Abhängigkeit der CO-Frequenz vom koordinativ gebundenen Ligandensystem	12
a. Derivate des Benzol-chrom-tricarbonyls	12
b. Derivate des Butadien-eisen-tricarbonyls	14
c. Ligandensysteme mit unterschiedlicher Konjugationsmög- lichkeit ihrer Elektronen	15
d. Homologe Ligandensysteme C_nH_n von verschiedener koordinativer Bindigkeit	17
5. Vergleich koordinativ ein- und mehrbindiger Liganden	20
6. Komplexe mit zwei endständigen CO-Gruppen	24
7. Charakteristische Veränderungen der CO-Frequenz bei schrittweiser Substitution von CO-Gruppen durch Olefine und Benzolderivate	25
8. ν -C-O-Frequenz und Dipolmoment des Komplexes	27
9. Der Einfluss des Zentralmetalls auf die CO-Frequenz	30
10. Einfluss freier Ionenladungen auf die CO-Frequenz	31
11. ν -C-O-Kraftkonstanten und Bindungsgrad	34
12. Zusammenfassende Diskussion der ν -C-O-Untersuchungen	35
II. Intensitätsmessungen von ν -C-O-Banden einiger Aromaten- metall-carbonyle	37
1. Vorbemerkungen	37
2. Messergebnisse	38
3. Diskussion der Messergebnisse	38

	Seite
III. C-O-Absorptionen im längerwelligen IR-Bereich	40
IV. Kernmagnetische Resonanzmessungen von Ringprotonen komplex gebundener Aromaten	42
1. Theoretische Vorbemerkungen	42
2. Chemische Verschiebung cyclischer π -Elektronen-Systeme	43
3. Diskussion der Messwerte	44
a. Einfluss des Ringsystems	44
b. Unterschied zwischen Sandwich-Komplexen und Aromaten- metall-carbonylen	48
c. Einfluss des Metallatoms	48
d. Einfluss positiver Ionenladungen in Kation-Komplexen	49
e. Einfluss des Lösungsmittels	49
V. Zusammenhänge zwischen Bindungstheorie und experimentellen Ergebnissen	50
1. Theoretische Vorbemerkungen	50
2. Der Einfluss des Ligandensystems auf die Ring-Metall- Bindung	52
3. Der Einfluss der Ladung eines Komplexes auf die Ring- Metall-Bindung	55
4. Diskussion charakteristischer experimenteller Befunde	56
C. Präparative Untersuchungen	61
I. Synthesen durch Hydridion-Abspaltung vom π -Komplex	61
1. Vorbemerkungen	61
2. Das Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	62
3. Eigenschaften und Struktur von $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	63
4. Reaktionen des $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kations	64
5. Hydridion-Abspaltung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_5$	67
6. Hydridion-Abspaltungs-Versuche von weiteren 1,3- C_6H_8 - Komplexen	69
7. Hydridion-Abspaltung von Cyclohexadienyl-mangan-tri- carbonyl $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$	70
8. Versuche der Hydridion-Abspaltung von Fe- und Co-Kom- plexen mit nichtcyclischen 1,3-Dienen	72
9. Zum elektrophilen Charakter des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ -Kations	73
10. Zum Mechanismus der Hydridion-Abspaltung und der nucleophilen Addition an π -Komplexen	75

	Seite
II. Azulen- und Allyl-Komplexe	78
1. Zur Struktur des Azulen-di-molybdän-hexacarbonyls	78
2. Zur Existenz eines Bis-azulen-molybdän-Komplexes	81
3. Das Cyclopentadienyl-kobalt-mono-carbonyl-allyl-Kation $[C_5H_5CoCOC_3H_5]^+$	82
D. Experimenteller Teil	84
1. IR-Frequenz-Messungen	84
2. IR-Intensitäts-Messungen	84
3. Kernmagnetische Resonanzmessungen	85
4. Präparative Darstellungen	85
a) $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$	85
b) $C_6H_7CNFe(CO)_3$	86
c) $[C_5H_5CoC_6H_6][PF_6]_2$	86
d) $[C_6H_6Mn(CO)_3][BF_4]$	87
e) $C_6H_7Mn(CO)_3$	87
f) $C_6H_6CNMn(CO)_3$	88
g) $[C_7H_7Cr(CO)_3][BF_4]$	88
h) $C_7H_8Cr(CO)_3$	88
i) $[C_7H_7Mo(CO)_3][BF_4]$	88
j) Umsetzung von $[C_7H_7Cr(CO)_3][BF_4]$ mit KJ	89
k) $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$	89
l) $[C_5H_5CoC_3H_5CO][PF_6]$	90
m) $C_5H_5Co(CO)_2$	90
n) $DienFe(CO)_3$ bzw. $C_5H_5CoDien$	91
o) $[(C_6H_5)_3C][BF_4] = TPM\text{-}fluoborat$	91
p) NH_4PF_6	91
q) $p\text{-}(N(CH_3)_2)_2C_6H_4Cr(CO)_3$	92
E. Zusammenfassung	93
F. Literaturverzeichnis	95

A. Einleitung und Problemstellung

Zu den lebendigsten Teilgebieten der modernen Chemie ist heute wohl zweifellos der Bereich der Metall- π -Komplexe ¹ zu zählen. Als solche bezeichnet man allgemein diejenigen Koordinationsverbindungen, die sich bei der Kombination eines Übergangsmetallatoms mit - überwiegend organischen - Liganden oder Ligandensystemen ergeben, welche über π -Elektronen verfügen. Der kovalente Anteil an der Metall-Ligand-Wechselwirkung beruht daher in hohem Masse auf der Ausbildung von π -Bindungen, die im Fall echter π -Komplexe eine grössere Rolle als die ebenfalls stets vorhandenen Ligand-Metall- σ -Bindungen spielen.

Es ist heute nicht nur möglich, wohlbekannte "ungesättigte" Verbindungen wie etwa Äthylen, Acetylen, Butadien, Benzol oder Thiophen als -je nach der Zahl der verfügbaren π -Elektronenpaare - formal ein- bis dreizählige Liganden an geeignete Übergangselemente zu binden, sondern darüber hinaus auch π -Elektronensysteme im Metallkomplex zu stabilisieren, die sich im freien Zustand als nicht-existenzfähig oder höchst unbeständig erwiesen haben. Zu dieser Gruppe von Liganden gehören etwa Cyclobutadien, Cyclopentadienon, das Cyclohexadienyl- und Cycloheptadienyl-Anion sowie verschiedene Allyl-Derivate.

Seit der Entdeckung des Ferrocens im Jahre 1951 ist die Zahl der neuentdeckten Verbindungen vom π -Komplex-Typ ausserordentlich rasch angewachsen. Grenzen der Entwicklung auf rein präparativem Gebiet sind bis heute noch nicht abzusehen. - Ungleich langsamer als die Zahl neuer Verbindungen hat indessen unsere Kenntnis von der Natur der koordinativen Bindung, ihren Feinheiten und den Bildungs-Mechanismen der verschiedensten π -Komplexe zugenommen. So ist es heute noch kaum möglich, ohne einen beträchtlichen Aufwand an Experimenten hinreichend Antwort auf die beiden, bei π -Komplexen immer wiederkehrenden Fragen zu erhalten:

1) Welcher Art sind die äusserlich erfassbaren Veränderungen, die ein π -Elektronensystem bei der Ausbildung einer koordinativen Bindung erfährt?

2) Welche Aussagen lassen sich hinsichtlich der formalen Oxydationsstufe des Metallatoms im Komplex machen?

Obwohl bereits seit den ersten Anfängen der π -Komplexchemie rein theoretische Vorstellungen von der Natur der Bindung geäußert und auch teilweise halb-quantitative Vorschläge zur Entwicklung einer allgemeineren Theorie geliefert worden sind ^{1b, d)}, fehlt bis heute fast ganz die Möglichkeit, theoretisch abgeleitete Vorstellungen durch geeignete experimentelle Befunde zu überprüfen und zu ergänzen. Da allein erst eine quantitativ gefasste Theorie imstande sein dürfte, die vielen interessierenden Einzeltatsachen zu begründen und vorherzusagen, verlangen die bereits bestehenden theoretischen Ansätze eine Steigerung ihrer Zuverlässigkeit durch ausschliesslich experimentell zugängliches Zahlenmaterial.

Die Chemie der π -Komplexe ist heute in ein Stadium getreten, in dem eine schon derartig grosse Auswahl an Verbindungstypen und homologen Verbindungsreihen vorliegt, dass systematische Untersuchungen bestimmter Eigenschaften in Abhängigkeit nur geringer und gewissermassen "gesteuerter" Veränderungen am Komplex möglich geworden sind. Neben den streng symmetrisch gebauten Verbindungen vom Sandwich-Typ mit den bekanntesten Vertretern Ferrocen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Di-benzol-chrom $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ erscheinen gemischte Aromaten- bzw. Pseudoaromaten-metall-carbonyle für derartige systematische Untersuchungen als besonders gut geeignet, da das spektroskopische Verhalten der Carbonylgruppen in meist sehr charakteristischer Weise Rückschlüsse auf feinere Einzelheiten der Bindung zwischen dem Metallatom und dem π -Liganden zulässt.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, eine Reihe vorwiegend spektroskopischer Eigenschaften bestimmter Aromaten-metall-carbonyle systematisch zu erfassen und einen Zusammenhang der Befunde mit den Grundzügen der Theorie der Bindung herzustellen. Das Schwergewicht wird dabei auf den Ergebnissen infrarot- und kernresonanzspektroskopischer Messungen liegen.

Der zweite Teil soll sich, ausgehend von der präparativen Erschliessung einiger Vertreter neuerer π -Komplex-Typen, mit den Hinweisen auf bestimmte Struktur- und Bindungsverhältnisse befassen, die sich aus der Reaktivität und Stabilität verschiedener wichtiger Verbindungen ergeben.

B. Spektroskopische Untersuchungen

I. Frequenzspektroskopische Untersuchungen der C-O-Valenzschwingungen

1) Die Natur der C-O-Bindung in Kohlenmonoxid und Metallcarbonylen

Systematische Untersuchungen an den verschiedensten Metall-carbonyl-Komplexen haben gezeigt ², dass die Diskussion der C-O-Valenzschwingungs-Banden nützliche Aussagen über Struktur- und Bindungsverhältnisse dieser Stoffklasse ermöglicht. Bei sterisch nahezu unverändertem Molekültyp lassen sich allein z.B. durch Variation der neben CO vorhandenen Liganden oder des Zentralatoms Frequenzverschiebungen innerhalb eines Bereiches von rund 400/cm erzielen. Es gilt die Regel, dass die Carbonylfrequenz mit wachsendem Elektrophil-Vermögen eines Fremdliganden absinkt. Einen gleichsinnigen, jedoch erheblich grösseren Effekt beobachtet man beim Ersetzen des Zentralmetalls durch seinen jeweils linken Nachbarn im Periodensystem, wobei stets ein um eine freie negative Elementarladung reicherer, isoelektronischer Komplex von gleichem Bau entsteht. - In beiden Fällen tritt offenbar immer dann eine Frequenzerniedrigung ein, wenn ein Überschuss an - primär auf dem Metallatom konzentrierter - negativer Ladung auf die es umgebenden Liganden verteilt wird.

Die erstaunliche "Anpassungsfähigkeit" der C-O-Bindung an die "elektronischen" Verhältnisse im Gesamtkomplex hat man im Sinne der "Resonanztheorie" durch die Annahme einer sehr "elastischen" Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen I und II verständlich zu machen versucht ³:



Es gilt dabei die Voraussetzung, dass das C-Atom stets sp-hybridisiert bleibt und das Metallatom einen Teil seiner "freien" d- und p-Elektronen zur Ausbildung sog. Me-C-Rückbindungen verwenden kann. Aus bisherigen Untersuchungen der C-O- und vor allem der Me-C-Kraftkonstanten geht hervor, dass diese Rückbindung in reinen, ungeladenen Metallcarbonylen offenbar nur schwach ausgebildet sein kann und deutlicher erst nach Einführung geeigneter Fremdliganden, besonders stark aber in Carbonyl-metallat-Anionen bemerkbar wird.

Eine bessere Darstellung der Bindungsverhältnisse erlaubt die auf quantenmechanischer Grundlage aufgebaute Theorie der Molekülbahnen (engl.: molecular orbital theory = MO-Theorie). Das in Abb. 1 wiedergegebene Schema lässt erkennen, auf welche Weise nach JAFFÉ und ORCHIN ⁴ die einzelnen Molekül-Orbitals (Molekülbahnen) des CO-Moleküls durch geeignete Kombination der Atom-Orbitals des Kohlenstoffs und Sauerstoffs formal "entstanden" sein könnten, wie gross ihre relative Energie ist und wie die zehn Bindungselektronen des Moleküls auf die einzelnen Orbitals verteilt sein dürften:

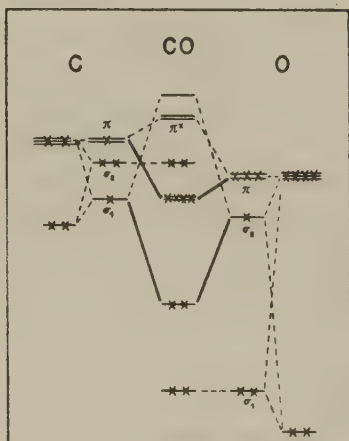


Abb. 1 Bildung der Molekül-Orbitals des CO-Moleküls nach JAFFÉ.

Die Bindung des CO-Moleküls an Übergangsmetalle lässt sich nach der MO-Theorie wieder durch die Bildung neuer Molekül-Orbitals des Komplexes beschreiben, die aus den Molekül-Orbitals des CO und den höchstgelegenen s-, p- und d-Atom-Orbitals des Übergangsmetalls hervorgehen. Dabei muss die Summe der Energie der besetzten Zustände für den Komplex kleiner ausfallen als für die einzelnen Ausgangskomponenten. Im Fall des CO-Liganden kombinieren aus geometrischen und energetischen Gründen vorwiegend dessen oberstes besetztes σ - und das darüberliegende unbesetzte π^* -Orbital mit Atom-Orbitals des Metalls von gleicher Symmetrie und vergleichbarer Energie. Da das aus dem σ_{CO} -Orbital hervorgehende bindende σ -Orbital des Komplexes auch von Elektronen des Liganden besetzt wird, sehen wir hauptsächlich dieses neue Orbital als für den Donor-Anteil

an der Ligand-Metall-Bindung verantwortlich an. Umgekehrt werden diejenigen bindenden π -Orbitals des Komplexes, die durch Kombination von p_π - und d_π -Orbitals des Metalls mit dem π_{CO}^* -Niveau entstehen, mit ursprünglichen Metall-Elektronen besetzt; Wir bezeichnen diese π -Bindungen daher als Metall-Ligand-Rückbindungen.

Da das π_{CO}^* -Orbital auf die C-O-Bindung selbst lockernd wirkt, ist mit dessen zunehmender Beteiligung an der Me-C-Gesamtbindung nach EDGELL⁵ eine Abnahme der C-O-Bindungsfestigkeit zu erwarten, die sich spektroskopisch durch eine Erniedrigung der ν -C-O-Frequenz bemerkbar macht. - Die Grösse des Rückbindungsanteils hängt vorwiegend von der energetischen Lage des π_{CO}^* -Niveaus ab. Während dieses nach früheren Schätzungen⁷³ 3-5eV oberhalb des Grundzustands liegen sollte, besteht nach JAFFÉ ein erheblich geringerer Energie-Unterschied zwischen dem π_{CO}^* - und dem 2p-Niveau des Kohlenstoffs. Dem Termschema von JAFFÉ nach sollte daher das CO-Molekül eine bisher unerwartet grosse Bereitschaft zur Ausbildung von Rückbindungen zeigen. - Zu erwähnen ist noch, dass einer wesentlichen Beteiligung des bindenden π_{CO} -Orbitals an der Me-C- π -Bindung die ungünstige Elektronendichteverteilung entgegensteht, die ihr Maximum zwischen dem C- und O-Atom besitzt.

Ein ionischer Carbonylkomplex wird nach EDGELL formal am zweckmässigsten aus einem Metall-Anion oder -Kation und ungeladenen CO-Liganden "zusammengesetzt". Da mit einer Erhöhung der negativen Ladung des Metalls zugleich dessen Atom-Orbitals eine höhere energetische Lage im Niveauschema erhalten müssen, ergeben sich für Carbonyl-metallat-Komplexe wie für Carbonyl-Kationen auch veränderte Überlappungsmöglichkeiten der Metall- und CO-Orbitals. So besitzen Carbonyl-metallate in Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Befunden eine stärker ausgeprägte, Carbonyl-Kationen jedoch eine erheblich geschwächte π -Rückbindung.

2) ν -C-O-Bandenanzahl und -Zuordnung in Aromaten-metall-carbonylen

Die Zahl der IR-aktiven ν -C-O-Banden ergibt sich für jedes Molekül allgemein aus seiner Gesamtsymmetrie und CO-Gruppen-Zahl. Es hat sich indessen gezeigt, dass vielfach die höhere Symmetriegruppe eines engeren Molekülbereichs allein auf die Bandenzahl von Einfluss ist.⁶ Bei Aromaten-metall-carbonylen des allgemeinen Typs $C_nH_nMe(CO)_m$ ($n = 4-7$, $m = 2-4$) bestimmt die "lokale Symmetrie" der $Me(CO)_m$ -Gruppierung die Zahl aller im Gaszustand oder in

Lösung zu erwartenden CO-Banden. Für $m = 2-4$ findet man in Übereinstimmung mit den "lokalen Symmetriegruppen" C_{2v} , C_{3v} und C_{4v} stets zwei scharfe Banden. Wie im folgenden erläutert wird, muss die kürzerwellige Absorption immer der vollsymmetrischen Schwingung (Rasse A_1) zugeordnet werden, die längerwellige der zweifach entarteten (Rasse E) oder antisymmetrischen Schwingung.

Die "lokale Symmetrie" bleibt massgebend, solange das Molekül keinem störenden Einfluss ausgesetzt ist. Störungen ergeben sich bereits in stärker polaren Lösungsmitteln, im KBr-Pressling oder auch beim Einführen eines Substituenten an das zuvor regelmässig ausgebildete Ringsystem C_nH_n . Je nach dem Grad der Störung beobachtet man Veränderungen der E-Bande, die sich von einer leichten Verbreiterung bis zur Aufspaltung in zwei oder mehr diskrete Absorptionen erstrecken. Die Erscheinung der Bandenaufspaltung lässt sich häufig als Zuordnungshilfe verwenden; der Aufspaltungsgrad selbst liefert oft Hinweise auf den Grad der Störung und deren eigentliche Ursachen.

Das zweifellos sicherste Kriterium, das im Fall der hier behandelten Carbonylkomplexe für die Zuordnung der CO-Banden massgebend ist, dürfte die soeben erwähnte "Aufspaltung oder Verbreiterung von Banden durch gezielte Symmetrieverminderung" sein. In der folgenden Tabelle wird dieser Effekt am Beispiel einiger hervorstechender Vertreter der $C_nH_nMe(CO)_m$ -Gruppe quantitativ dargestellt.

Als zusätzlicher Hinweis auf die Richtigkeit der Zuordnung darf die Tatsache gelten, dass bei Aufhebung der lokalen C_{4v} -Symmetrie von Tetracarbonylen auch die ursprünglich nur RAMAN-aktive B_2 -Schwingung auftritt. Man sieht ferner, dass Banden entarteter Schwingungen bereits durch Vergleich der Lösungs- und KBr-Spektren erkannt werden können, da stets nur die E-Bande durch den Einfluss des Kristallfeldes anomal verbreitert wird.

In Abb. 2 ist ein Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum des $C_6H_6Cr(CO)_3$ dargestellt, der das für alle Verbindungen des Typs $C_nH_nMe(CO)_3$ charakteristische Bild der $\nu-C-O$ -Banden zeigt. Grosse Ähnlichkeit mit Abb. 2a besitzen überdies auch alle Komplexe mit zwei endständigen, sämtliche Winkel ausser 180° miteinander einschliessenden CO-Gruppen, sowie $C_5H_5V(CO)_4$ in Lösung.

An dieser Stelle sei schon bemerkt, dass die Aufspaltung der E-Bande durch asymmetrische Ringsubstitution weniger auf eine mechanische Schwingungskopplung innerhalb des Moleküls zurückzuführen ist, sondern in erster Linie auf einer

Tab. 1 Wirkung verschiedener Symmetrie-Einflüsse auf die ν -C-O-Bandenanzahl.
(s=stark, ss=sehr stark, m=mittelstark, sh=Schulter, br=breit).
Lösungs-Aufnahme mit LiF-Optik.

Verbindung	Phase	Rasse der ν -C-O-Absorptionen [cm^{-1}]		
		A ₁	B ₂	E
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	C_6H_{12} , fl.	2035s		1935ss
"	KBr, fest	2017s	1950m	1919ss, br
$\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4$	C_6H_{12} , fl.	2038s	1967m	1947ss 1935ss
"	KBr, fest	2022s	1965m	1934ss, br
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	C_6H_{12} , fl.	2034s		1949ss
"	KBr, fest	2018s		1919ss, br
$\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	C_6H_{12} , fl.	2038s		1964s 1953s
"	KBr, fest	2026s		1936ss, br
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	C_6H_{12} , fl.	1987s		1917ss
"	KBr, fest	1971s		1874sh 1860s
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	C_6H_{12} , fl.	1969s		1897s 1892s

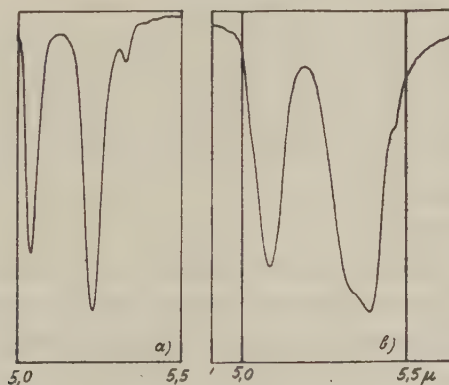


Abb. 2 ν -C-O-Banden von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, a) in Cyclohexan gelöst, b) als KBr-Pressling aufgenommen.

Veränderung der ursprünglich einander völlig gleichen Me-CO-Bindungen zu beruhen scheint und somit eher als "elektronischer" Effekt zu betrachten ist. Bisher vorliegende röntgenographische Befunde⁷ sprechen auch für diese Annahme.

Ebenfalls soll schon erwähnt werden, dass Intensitätsmessungen bei Tri- und Tetracarbonylen stets für die entartete Schwingung eine grössere Intensität als für die vollsymmetrische Schwingung ergeben haben. Obwohl dieser Befund der Erwartung nicht ganz entspricht, dürfte jedoch die in Tab. 1 angegebene Zuordnung der Banden als gesichert gelten. Da neuerdings auch die jeweils kurzwelligste Absorption der reinen Metallcarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ihrer A_{1g} -Schwingung zugeordnet wird, scheint vielmehr allgemein bei Metallcarbonylen die vollsymmetrische Schwingung die höchste beobachtete Frequenz zu besitzen.

Die A_1 -Bande darf als weitgehend unabhängig von Symmetrieeinflüssen gelten. Wegen der grossen Empfindlichkeit ihrer Frequenz gegen Änderungen der Elektronendichteverteilung in der Nähe des Zentralatoms bildet sie daher ein geeignetes Hilfsmittel bei Bindungsbetrachtungen. Sie soll in den folgenden Untersuchungen an bevorzugter Stelle verwendet werden.

3) Der Einfluss "herkömmlicher" funktioneller Gruppen auf die CO-Frequenz

a) Substitution am Ligandensystem

Stellt man durch Ringsubstitutionen an Komplexen des Typs $\text{C}_n\text{H}_n\text{Me}(\text{CO})_m$ Derivate $\text{C}_n\text{H}_{n-x}\text{R}_x\text{Me}(\text{CO})_m$ dar, so beobachtet man bei jeweils konstanter Ringgrösse und CO-Gruppen-Zahl eine charakteristische Abhängigkeit der CO-Frequenz von der Natur und Zahl der Substituenten R. Besonders gut verfolgen lässt sich dieser Substituenten-Effekt an Derivaten des Benzol-chrom-tricarbonyls $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, die in grosser Zahl dargestellt worden sind⁸.

Aus Tab. 2 ist zu erkennen;

- 1) Der durch Ringsubstitution mit "herkömmlichen" funktionellen Gruppen der organischen Chemie erfassbare Frequenzbereich besitzt eine Breite von $\sim 40/\text{cm}$.
- 2) Gruppen, die als "elektronenliefernd" bekannt sind, bewirken gegenüber $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ eine Frequenzerniedrigung, "elektronenentziehende" Substituenten eine entsprechende Erhöhung. - Als ungefähres Mass für die Frequenzverschiebung kommen Ausdrücke nach Art der HAMMETTschen σ -Werte in Frage, die jedoch in keinem exakt ausdrückbaren Zusammenhang mit den Frequenzen stehen.

Tab. 2 $C_6H_6Cr(CO)_3$ -Derivate. Lösungsaufnahmen in Cyclohexan mit LiF-Optik.
Dipolmomente [D] in Benzol.

Verbindung	ν -C-O-Frequenzen [cm ⁻¹]			[D] ⁹
Benzoessäure-methylester - $Cr(CO)_3$	1997	1930		4.47
Fluorbenzol - $Cr(CO)_3$	1996	1930	1927sh	4.75
Benzol - $Cr(CO)_3$	1987	1917		4.92
Triäthoxysilyl-benzol - $Cr(CO)_3$	1986	1919	1913	4.87
Diphenyl - $Cr(CO)_3$	1983	1916		
Toluol - $Cr(CO)_3$	1983	1914		5.20
Trimethylsilyl-benzol - $Cr(CO)_3$	1982	1911		5.08
Cumol - $Cr(CO)_3$	1982	1909		5.25
Anisol - $Cr(CO)_3$	1982	1910		5.26
t-Butyl-benzol - $Cr(CO)_3$	1980	1911	1906	
p-Xylol - $Cr(CO)_3$	1979	1908		5.39
Anilin - $Cr(CO)_3$	1977	1906	1901	5.40
p-Di-isopropyl-benzol - $Cr(CO)_3$	1975	1907	1903	
Mesitylen - $Cr(CO)_3$	1975	1905		5.56
Pseudocumol - $Cr(CO)_3$	1974	1904		
Fluoren - $Cr(CO)_3$	1972	1903		
Durol - $Cr(CO)_3$	1970	1898		5.99
N-Dimethylanilin - $Cr(CO)_3$	1969	1897	1892	6.30
Hexa-methyl-benzol - $Cr(CO)_3$	1962	1888		6.22
Hexa-äthyl-benzol - $Cr(CO)_3$	1959	1886		6.31
Dodeka-hydro-triphenylen - $Cr(CO)_3$	1958	1883		
N, N' -tetramethyl-p-phenylendiamin - $Cr(CO)_3$	1957	~1880br.		

3) Die Frequenzverschiebung ist nahezu proportional der Anzahl gleicher, schrittweise nacheinander eingeführter Gruppen.

4) Annähernd parallel mit einer Frequenzverschiebung verhalten sich die von SCHREINER und FICHTEL sowie unabhängig von SUTTON¹⁰ ermittelten Dipolmomente substituierter Benzol-chrom-tricarbonyle.

Innerhalb der Untergruppe verschieden alkyl-substituierter Verbindungen haben

sich zwei bemerkenswerte Befunde ergeben: Die CO-Frequenz wächst linear mit dem Ionisierungspotential der freien Aromaten, während das Dipolmoment des Komplexes umgekehrt proportional der Frequenz zunimmt. Hingegen widerspricht der Frequenzgang der Annahme einer Beteiligung von Hyperkonjugationseffekten.

Für analoge Untersuchungen an Derivaten des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls $C_5H_5Mn(CO)_3$, des Grundkörpers der homologen Fünfring-Reihe, sind erheblich weniger Verbindungen zugänglich. Dennoch lässt sich aus Tab. 3 erkennen, dass für den Substituenten-Einfluss grundsätzlich dieselben Regeln wie im Fall der Sechsringverbindungen gelten dürften. Die Messgenauigkeit beträgt hier allerdings nur $\pm 3-4/cm$ (vgl. exper. Teil).

Tab. 3 Derivate des $C_5H_5Mn(CO)_3$.
(Aufgen. als KBr-Presslinge mit NaCl-Optik)

Verbindung	ν -C-O-Frequenzen		
$C_6H_5COC_5H_4Mn(CO)_3$	2027	1940br	
$CH_3COC_5H_4Mn(CO)_3$	2026	1936br	
$COOH(CH_2)_2COC_5H_4Mn(CO)_3$	2024	1942	1925
$C_6H_5(CH_2)_2C_5H_4Mn(CO)_3$	2023	1937br	
$CH_3C(NOHC_5H_4Mn(CO)_3$	2019	1922br	
$C_5H_5Mn(CO)_3$	2018	1919br	
$CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$	2016	1923br	
$(C_6H_5)_2C(OH)C_5H_4Mn(CO)_3$	2013	1927	1912

Eine Darstellung von Cyclobutadien-eisen-tricarbonyl $C_4H_4Fe(CO)_3$, dem Grundkörper der homologen Vierring-Reihe, ist noch nicht gelungen; indessen sind einige seiner Tetraphenyl-Derivate bekannt.¹¹ Der bisher einzige, ungeladene Siebenring-Vertreter ist der Grundkörper $C_7H_7V(CO)_3$ ¹² selbst.

Tab. 4¹³ zeigt am Vergleich zweier Cyclobutadien-Komplexe, dass hinsichtlich elektronenentziehender Gruppen bei Vierring-Verbindungen offenbar kein Unterschied zu höhergliedrigen Homologen besteht. Die Frequenz des $C_4H_4Fe(CO)_3$ sollte somit auf keinen Fall niedriger als die der Tetraphenyl-Derivate liegen;

Tab. 4 ν -C-O-Frequenzen von Vierring-Komplexen
(Aufn. in C_6H_{12} -Lsg., LiF-Prisma)

$(C_4H_4Fe(CO)_3$	2045 $\pm$ 5	1979 $\pm$ 5)
$(p-ClC_6H_4)_4C_4Fe(CO)_3$	2045	1978
$(C_6H_5)_4C_4Fe(CO)_3$	2040	1974

b) Substitution unmittelbar am Metallatom

Eine nahezu gleiche Frequenzabhängigkeit wie im Fall der Ringsubstitution ergibt sich nach Tab. 5 in der Reihe $C_5H_5W(CO)_3R$, in der R unmittelbar an das Metallatom gebunden vorliegt.

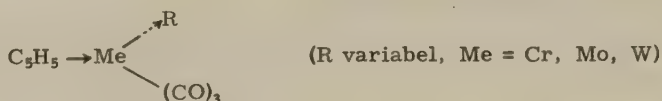
Tab. 5 ν -C-O-Frequenzen von Verbindungen des Typs $C_5H_5W(CO)_3R$.
(Aufn. in C_6H_{12} -Lsg. mit LiF-Optik)

	C-O-Frequenzen			Dipolmoment
	2053	1971	1951	
$C_5H_5W(CO)_3Cl$				5,45 $\pm$ 0,04
$C_5H_5W(CO)_3J$	2042	1963	1951	
$C_5H_5W(CO)_3H$	2029	1938		4,17 $\pm$ 0,07
$C_5H_5W(CO)_3CH_3$	2024	1931		4,12
$C_5H_5W(CO)_3COCH_3$	2021	1940	1925	3,33 $\pm$ 0,06
$C_5H_5W(CO)_3C_2H_5$	2019	1927		4,12
$[C_5H_5W(CO)_3]_2$		1964	1915	0)

Bis auf die Acetyl-Gruppe ist die Reihenfolge analog der bei Substitution am Sechsring. Die für Halogen-Verbindungen erhaltenen Werte grenzen an den für Carbonyl-Kationen charakteristischen Bereich. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, dass die W-Hal-Bindung merklich im Sinne $W(\delta^+) \cdots Hal(\delta^-)$ polarisiert vorliegt. So haben auch magnetische Kernresonanzmessungen gezeigt, dass in Übergangsmetall-Hydriden bereits das H-Atom von einem Gebiet ungewöhnlich hoher Elektronendichte umgeben ist. - Die niedrigste Frequenz besitzt die Verbindung $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ infolge der nahezu unpolaren W-W-Bindung.^{7a} Allerdings ist aus Symmetriegründen kein unmittelbarer Vergleich der Frequenzen des $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ und der übrigen Komplexe zulässig.

Im Gegensatz zu allen übrigen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungsreihen ist im vorliegenden Fall mit der Abnahme der CO-Frequenz zugleich ein Absinken des Dipolmoments festzustellen. Diese Erscheinung hängt damit zusam-

men, dass bei allen Verbindungen des Typs $C_5H_5Me(CO)_3R$ ($Me = Cr, Mo, W$) - sowie auch des hier nicht betrachteten Typs $C_5H_5Fe(CO)_2R$ - der Substituent R nur eine dem Ringsystem abgewandte Koordinationsstelle am Metallatom einnehmen kann. Unter Vernachlässigung des in erster Näherung nicht ins Gewicht fallenden $Me-C-O$ -Partialmoments¹⁴ setzt sich daher das Gesamtmoment des Komplexes vektoriell aus dem C_5H_5-Me - und dem $Me-R$ -Partialmoment zusammen. Schematisch:



Der aus Tab. 5 hervorgehende Befund, dass es sich dabei offenbar nur um eine vektorielle Addition der beiden Partialmomente handeln kann, darf als eine weitere Bestätigung der von FICHTEL^{9b} vertretenen Ansicht gelten, dass das Moment $C_5H_5 \dots Me$ vom Ring zum Metallatom gerichtet sein müsse.

4) Abhängigkeit der CO-Frequenz vom koordinativ gebundenen Ligandensystem

a) Derivate des Benzol-chrom-tricarbonyls

Gleichfalls als Derivate des Benzol-chrom-tricarbonyls dürfen alle Verbindungen gelten, die anstelle des Benzolrings verwandte 6π -Elektronensysteme enthalten. Ebenso sind analog auch Abkömmlinge des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls denkbar, in denen der C_5H_5 -Ligand etwa durch den äquivalenten Cyclohexadienyl-, Cycloheptadienyl- oder Indenyl-Rest ersetzt ist.

Tab. 6 enthält eine Zusammenstellung von $Cr(CO)_3$ - bzw. $Mo(CO)_3$ -Komplexen mit heterocyclischen und kondensierten Aromaten sowie Cycloolefinen.

Die Tabelle führt zu folgenden Aussagen:

- 1) Die Frequenzen der aufgeführten Verbindungen liegen innerhalb eines rund 30/cm breiten Bereichs meist unterhalb der Werte für $C_6H_6Cr(CO)_3$. Nur Cycloheptatrien und 1,3,5-Cyclooctatrien, die einzigen olefinischen Systeme, bewirken eine höhere Frequenz als Benzol.
- 2) Es liegt nahe, auch jedem Ringsystem einen individuellen π -Donor-Charakter zuzuordnen, der - wie im Fall verschieden substituierter Verbindungen - mit sinkender CO-Frequenz wächst. Für diese Annahme spricht auch das Ansteigen der bisher gemessenen Dipolmomente mit abnehmender CO-Frequenz.

Tab. 6 Chrom-tricarbonyl-Komplexe mit benzol-ähnlichen Ligandensystemen
(Aufn. mit LiF-Optik)

Verbindung	Lsgm.	ν -C-O-Frequenz			$\Delta\nu_{2,3}$	Dipol- moment
1, 3, 5-Cyclooctatrien-Mo(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	2000	1936	1912	24	4,15
"	CS ₂	1994	1927	1901	26	
Cycloheptatrien-Cr(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	1992	1930	1907	23	4,52
Benzol-Cr(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	1987	1917		0	4,96
"	CS ₂	1981	1907		0	
Phenanthren-Cr(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	1980	1920	1910	10	4,97
	CS ₂	1974	1909	1900	9	
Chrysen-Cr(CO) ₃	CS ₂	1974	1910	1896	14	
Naphthalin-Cr(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	1979	1915	1902	13	5,13
"	CS ₂	1973	1907	1896	10	
Anthracen-Cr(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	1978	1917	1895	22	
"	CS ₂	1971	1907	1884	23	
Thiophen-Cr(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	1977	1907	1889	18	6,29
"	CS ₂	1968	1892	1875	17	
α -Naphthylamin-Cr(CO) ₃	C ₆ H ₁₂	1976	1912	1898	14	5,11
Tetraphen-Cr(CO) ₃	CS ₂	1970	1906	1898	8	
Fluoranthen-Cr(CO) ₃	CS ₂	1970	1905br		5	
Pyren-Cr(CO) ₃	CS ₂	1964	1897br		5	
Picolin-Cr(CO) ₃	CS ₂	1963	1885	1859	26	
Picen-Cr(CO) ₃	KBr	1949	1862br			

3) Der Frequenzunterschied zwischen Aufnahmen in Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff beträgt konstant 6-7/cm, ein Zeichen für eine durchweg gleichbleibende Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel.

4) Fast alle Verbindungen in Tab. 6 weisen, sobald die Ring-Metall-Bindung durch drei nicht-äquivalente π -Elektronenpaare erfolgt, drei ν -C-O-Banden auf. Wie andeutungsweise bereits aus Tab. 2 ersichtlich ist, vergrößert sich der Abstand der durch Aufspaltung der E-Bande entstandenen Banden mit zunehmendem Unsymmetrie-Grad des π -Elektronen-Sextetts.

Picolin, Cycloolefine, Anthracen und auch Thiophen bewirken mit 26-18/cm die relativ höchste Aufspaltung, alle übrigen Systeme bis auf Fluoranthren und Pyren eine mittlere von 14-8/cm. Unter der plausiblen Annahme, dass die Aufspaltung mit der "Verzerrung" des π -Sextetts desjenigen Sechsrings wächst, an den die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordinativ gebunden vorliegt, ergibt sich so ein Hinweis auf die Lage des Metallatoms in Komplexen mit kondensierten Aromaten¹⁵: Demnach sollte das Cr-Atom zentrisch über einem äusseren Sechsring des Anthracens, aber über dem Mittelring des Phenanthrens sitzen. Für Tetraphen, Pyren und Chrysen kommen in erster Linie gleichfalls "phenanthren-analoge" Lagen in Frage, für Fluoranthren der "quasi-isolierte" Benzolkern. -

Die grösste Aufspaltung in Tab. 6 zeigt Picolin-chrom-tricarbonyl mit 26/cm. Da das π -Sextett des freien Pyridin-Kerns stets dann eine zusätzliche "Verzerrung" erfahren muss, wenn ein Substituent 1. Ordnung in α - bzw. γ -Stellung eingeführt wird, sollte die wahrscheinlichste Lage der Methylgruppe des Picolin-Komplexes ebenfalls α - oder γ -ständig zum Stickstoffatom sein.¹⁶ -

Die nur geringfügige Erniedrigung der CO-Frequenz von α -Naphthylamin-chrom-tricarbonyl gegenüber Naphthalin-chrom-tricarbonyl spricht zusammen mit dem vernachlässigbar kleinen Unterschied der Dipolmomente für die schon von OEFELE¹⁷ ausgesprochene Vermutung, dass die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den unsubstituierten Sechsring des α -Naphthylamins gebunden sein dürfte. Andernfalls sollten bei Substitution durch eine NH_2 -Gruppe eine Frequenzerniedrigung um ca. 10/cm und eine Dipolmomentserhöhung um ca. 0.3-0.4 D eintreten.

b) Derivate des Butadien-eisen-tricarbonyls

Tab. 7 zeigt zum Vergleich die ν -C-O-Frequenzen einiger Dien-eisen-tricarbonyl-Verbindungen, mit vorwiegend offenkettigen Dienen.

Ein Vergleich der CO-Frequenzen mit den bis heute bekannten, in Tab. 7 mit angeführten Dipolmomente zeigt, dass wie in der Verbindungsreihe des Typs $\text{RC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ das Dipolmoment erwartungsgemäss mit sinkender CO-Frequenz zunimmt. Dem entspricht wieder ein in der Tabelle von oben nach unten anwachsendes Donorvermögen des Ligandensystems.

Wie im Fall der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe bewirkt das cyclische 4 π -Elektronen-System $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4$ gegenüber dem olefinischen $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{H}_2$ eine Frequenzerniedrigung. - Es ist ferner bemerkenswert, dass in 1,5- C_8H_{12} trotz zweier gleicher Doppel-

Tab. 7 ν -C-O-Frequenzen einiger Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe
(Aufn. in C_6H_{12} mit LiF-Optik)

Verbindung	CO-Frequenzen			$\Delta\nu_{2,3}$	Dipolmoment ¹⁸
Tetraphenyl-					
cyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2052	1987	1976	11	
1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-					
butadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2052	1987	1976	11	
Cycloheptatrien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2052	1986	1976	10	2.35 ± 0.11
1, 3-Cyclohexadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2049	1981	1976	5	2.68 ± 0.03
Cyclooctatetraen- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2048	1989	1976	13	
1, 4, 7-Cyclododeka-					
trien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2047	1981	1973	8	2.85 ± 0.04
2, 3-Dimethylbutadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2045	1979	1969	10	
1, 5-Cyclooctadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2043	1975	1967	8	3.09 ± 0.05
Tetraphenyl-					
cyclobutadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	2040	1974		0	

bindungen offenbar keine lokale C_{3v} -Symmetrie der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppierung vorliegt. Auch der C_8H_8 -Komplex zeigt das gleiche Verhalten, obwohl nach magnetischen Kernresonanz-Messungen alle acht H-Atome äquivalent sein dürften. Erst im Cyclobutadien-Komplex besteht ungestörte lokale C_{3v} -Symmetrie, so dass offenbar alle übrigen Verbindungen der Reihe noch eine entfernte Verwandtschaft mit Eisenpentacarbonyl aufzuweisen scheinen, das infolge trigonal-bipyramidaler Liganden-Anordnung ebenfalls keine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppierung mit C_{3v} -Symmetrie vorgebildet enthalten kann.

Der IR-spektroskopische Befund stimmt gut mit den Ergebnissen einer röntgenographischen Strukturanalyse der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹⁹ überein. Die ursprünglich von HÜBEL und BRAYE angegebenen Werte für die ν -C-O-Frequenzen von 2033, 1965 und 1931/cm¹¹ lassen sich daher wieder auf eine Aufspaltung der entarteten Schwingung im KBr-Pressling zurückführen.

c) Ligandensysteme mit unterschiedlicher Konjugationsmöglichkeit ihrer π -Elektronen.

Besondere Beachtung verdient die Veränderung der CO-Frequenz beim Übergang

von "vollsymmetrischen" Ligandensystemen mit cyclisch-durchlaufender Konjugation der π -Elektronen zu koordinativ äquivalenten Liganden, deren innere Konjugation jedoch entweder durch blockierende CH_2 -Gruppen im Ring oder durch Aufhebung des cyclischen Baues unterbrochen wird. In der folgenden Übersicht stehen links Derivate des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, rechts Abkömmlinge des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, bei denen das Ringsystem durch Cycloolefine bzw. das Cyclohexadienyl- oder Cycloheptadienyl-System ersetzt ist.

Tab. 8 Vergleich von Komplexen mit Ligandensystemen
mit durchlaufender oder unterbrochener Konjugation

Verbindung	ν -C-O-Frequenzen			Verbindung	ν -C-O-Frequenzen		
$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ Cr}(\text{CO})_3$	1987	1917		$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	2034	1949	
$\text{C}_7\text{H}_8 \text{ Cr}(\text{CO})_3$	1992	1930	1907	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$	2030	1937	²⁰
$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ Mo}(\text{CO})_3$	1991	1919		$\text{C}_6\text{H}_6\text{CHMn}(\text{CO})_3$	2026	1955	
$\text{C}_7\text{H}_8 \text{ Mo}(\text{CO})_3$	1997	1932	1907	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})]$	2125	2070	
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$	2000	1936	1911	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]$	2098	2034	1954
				$[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]$	2101	2053	1969 ²¹

Bemerkenswert scheint zu sein, dass der Ersatz von C_6H_6 durch äquivalente, unsymmetrische Liganden offenbar eine Erhöhung der CO-Frequenz bewirkt, während umgekehrt unsymmetrische C_5H_5 -homologe Ringsysteme eine Frequenzerniedrigung gegenüber dem jeweiligen Grundkörper hervorrufen.

Die Vermutung liegt nahe, dass der auffällige, entgegengesetzte CO-Frequenzgang mit charakteristischen Eigenschaften der koordinativen Ring-Metall-Bindung zusammenhängen könnte.

Während die im Fall der C_6H_6 -Derivate beobachtete Frequenzerhöhung hauptsächlich auf eine verminderte π -Donorwirkung des π -Sextetts der Olefine C_7H_8 und C_8H_{10} zurückführbar sein sollte, liessen sich für die Frequenzerniedrigung im Fall der C_5H_5 -Abkömmlinge grundsätzlich zwei Deutungsmöglichkeiten denken: Entweder besitzt der C_6H_7 - bzw. C_7H_9 -Ligand ein grösseres Donorvermögen als C_5H_5 , oder aber eine schwächer ausgeprägte Metall-Ring-Rückbindung.

Mit Hilfe der auf S.22 eingeführten Symbole lässt sich der Sachverhalt folgendermassen ausdrücken:

$$(\text{D} - \text{A})_{\text{C}_6\text{H}_7, \text{C}_7\text{H}_9} > (\text{D} - \text{A})_{\text{C}_5\text{H}_5}$$

und für Derivate des $C_6H_6Cr(CO)_3$:

$$(D - A)_{C_7H_8, C_8H_{10}} < (D - A)_{C_6H_6}$$

Wie der Frequenzgang der ebenfalls miteinander vergleichbaren Dien-eisen-tricarbonyl $\phi_4C_4Fe(CO)_3$ und 1,2,3,4- $\phi_4C_4H_2Fe(CO)_3$ zeigt (Tab. 7), scheinen sich offenbar die Komplexe mit ungeladenen 1,3-Dienen dem Verhalten der Benzol-metall-tricarbonyl-Derivate anzuschliessen.

d) Homologe Ligandensysteme C_nH_n von verschiedener "koordinativer Bindigkeit"

Die Tab. 9 und 10 geben eine Übersicht über die CO-Frequenzen ungeladener bzw. ihnen verwandter kationischer Aromaten-metall-carbonyl des allgemeinen Typs $C_nH_nMe(CO)_3$ oder davon abgeleiteter Verbindungen für $n = 4-7$.

Nach den Ergebnissen von S.16 unterscheiden sich die CO-Frequenzen verwandter Komplexe mit Ligandensystemen von unterschiedlicher Konjugationsmöglichkeit voneinander nur um höchstens 20-25/cm. In Ermangelung eines homologen C_3H_3 -Komplexes sind daher ersatzweise unter Berücksichtigung dieses Unterschiedes die Frequenzen der Allyl-Verbindung $C_3H_5Co(CO)_3$ ²² mit angegeben.

Für einen sinnvollen Frequenzvergleich ist das Einhalten einer konstanten CO-Gruppen-Zahl erforderlich. Diese Bedingung lässt sich nur erfüllen, wenn sich innerhalb einer Reihe mit dem Ligandensystem zugleich das Zentralmetall ändert, so dass die CO-Frequenz hier stets durch zwei wichtige Parameter bestimmt wird.

Tab. 9 (Aufn. in C_6H_{12} bzw. C_7H_{16})

$C_3H_5Co(CO)_3$	2058	2000 ²²
$C_4H_4Fe(CO)_3$	2045 $\pm$ 5	1979 $\pm$ 5
$C_5H_5Mn(CO)_3$	2035	1953
$C_6H_6Cr(CO)_3$	1987	1917
$C_7H_7V(CO)_3$	1975	1915 ¹²

Tab. 10 ν -C-O-Frequenzen kationischer Aromaten-
metall-carbonyl-Komplexe
(KBr-Tabl. oder Nujol-Paste)

$[\text{C}_2\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{AlCl}_4]$	2165	2083	2062 ²³
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$	2125	2070	
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	2101	2053	1969 ²¹
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$	2107	2030br	
$[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	2098	2034	1954
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_3\text{H}_5\text{CO}][\text{PF}_6]$	2088		
$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	2081	2031	(2002w)
$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	2070	2012	(1927w)
$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	2060	2007	(1905w)

Bezeichnet man die Zahl der jeweils vom Metall-Grundzustand bis zur formalen Elektronenbesetzung des Edelgases Krypton fehlenden Elektronen mit $36-Z$ (Z = Kernladungszahl des Metallatoms), so bedeutet der Quotient

$$Q = \frac{36-Z}{Z}$$

ein relatives Mass für den - primär auf dem Metallatom lokalisiert gedachten - Elektronenüberschuss bei aufgefüllter Edelgasschale. Unter der nur hypothetischen Annahme, dass sich dieser formale Ladungsüberschuss etwa gleichmässig über alle Liganden verteilt, sollten bei Beschränkung auf die erste Übergangsperiode dieser Quotient Q und die ν -C-O-Frequenz innerhalb dieser Periode von rechts nach links hin ansteigen.

Es ist zu erwarten, dass die - hypothetische - Frequenzabhängigkeit von Q allein durch eine sehr einfache Funktion ausdrückbar sein sollte. Die individuellen Einflüsse der einzelnen Ligandensysteme müssen sich dieser Funktion überlagern und, falls das Verhältnis von Donor- zu Akzeptorvermögen nicht bei sämtlichen $\text{C}_{n,n}$ -Liganden konstant bleibt, der empirischen ν - Q -Beziehung störende Veränderungen aufzwingen.

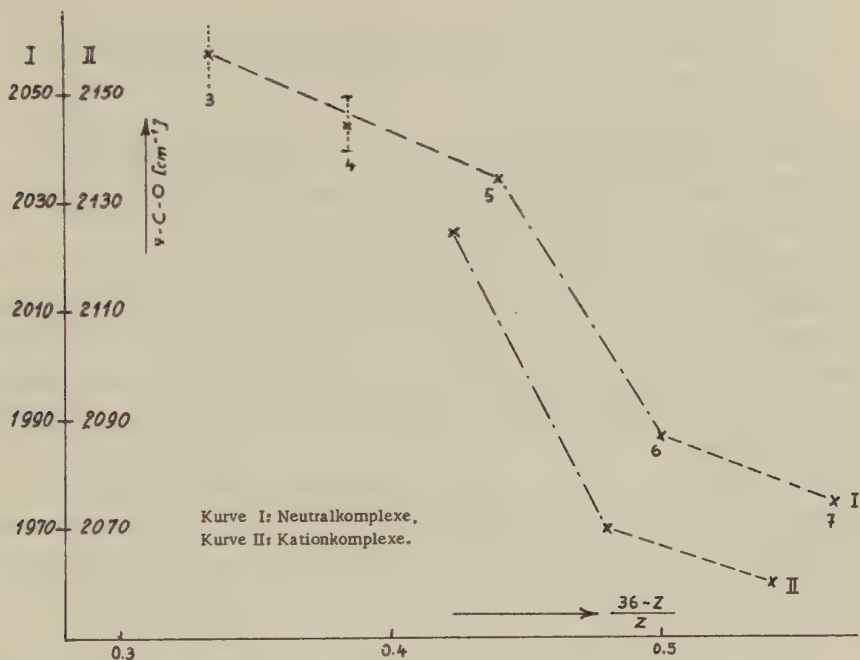


Abb. 3 Gefundene Abhängigkeit der ν -C-O-Frequenz von $Q = \frac{36-Z}{Z}$ für Komplexe des Typs $C_nH_nMe(CO)_3$

In Abb. 3 ist die ν -C-O-Frequenz gegen Q aufgetragen. Es ergibt sich:

1. Die CO-Frequenz nimmt, wie für den hypothetischen Kurvenverlauf erwartet, durchweg mit wachsendem Q ab.
2. Die sehr einfachen Kurven zeigen für beide homologen Komplex-Reihen einen völlig analogen Verlauf. Der Frequenzunterschied je zweier Verbindungen mit verschiedener Ladung, jedoch gleichem Ringsystem, bleibt nahezu konstant.
3. Die einzige "Unregelmässigkeit" im Kurvenbild ist der ausserordentlich grosse Frequenzsprung zwischen Fünfring- und Sechsringverbindungen, der ungefähr das Fünffache der sonst je $\Delta n = 1$ beobachteten Differenz beträgt.

Es war von vorn herein nicht anzunehmen, dass der Kernladungs-Einfluss allein bestimmend für den Kurvenverlauf sein sollte. Dem erstaunlich grossen, relativen Frequenzabstand zwischen Fünfring- und Sechsringverbindungen entspricht auch eine besondere Erhöhung des Dipolmoments,

Verbindung	$C_6H_6Fe(CO)_3$	$C_5H_5Mn(CO)_3$	$C_6H_6Cr(CO)_3$
Dipolmoment	2.68	3.26	4.96 D (Benzol)

wenn man für die Gegenüberstellung statt des Moments des unbekannten $C_4H_4Fe(CO)_3$ das in der Grössenordnung wohl vergleichbare des verwandten 1,3-Cyclohexadien-Komplexes verwendet.

Angesichts zahlreicher bisher aufgestellter Analogien zwischen C_5H_5 - und C_6H_6 -Verbindungen erscheinen diese Befunde überraschend. Ein besonders einfacher Deutungsversuch könnte davon ausgehen, die "homologen" Komplexe $C_nH_nMe(CO)_3$ in zwei engere Gruppen von $n = 3-5$ und $6-7$ zusammenzufassen, innerhalb welcher die Bindungseigenschaften der Ligandensysteme als besonders ähnlich anzunehmen wären.

Betrachtet man Verbindungen mit gleichem Ringsystem, jedoch verschiedenem Metallatom, wie z.B. Glieder der Reihe $C_5H_5Me(CO)_m$ so bleiben für $m = 2-4$ die A_1 -Frequenzen und Dipolmomente trotz unterschiedlicher Kernladungszahl nahezu konstant:

Verbindung	A_1	E	Dipolmoment ¹⁴
$C_5H_5Co(CO)_2$	2036	1974	2.87 ± 0.1
$C_5H_5Mn(CO)_3$	2034	1949	3.26 ± 0.05
$C_5H_5V(CO)_4$	2035	1935	3.17 ± 0.05

Offenbar wird hier die zunächst erwartete Frequenzerniedrigung von Co zu V hin durch den zugleich erfolgten Eintritt einer weiteren CO-Gruppe gerade kompensiert. Die "wirkliche", durch die Kernladungszahl bedingte Frequenzänderung dürfte mithin für $\Delta Z = 1$ geringer als 10/cm sein.

5. Vergleich koordinativ ein- und mehrbindiger Liganden

Tab. 11 enthält hauptsächlich der Literatur entnommene ν -C-O-Daten einer Reihe von Molybdän-Komplexen des allgemeinen Typus $S_3Mo(CO)_3$. Bis auf die Werte des $Mo(CO)_6$ selbst, die dem Raman-Spektrum der gasförmigen Substanz entstammen, handelt es sich ausschliesslich um IR-Aufnahmen fester Proben in KBr oder Nujol.

Tab. 11 ν -C-O-Frequenzen von Verbindungen des Typs $S_3Me(CO)_3$
($\phi = C_6H_5$, "triam" = Diäthylentriamin, "isol" = Isothiazol)

Verbindung	ν -C-O-Frequenzen				Lit.
$(OC)_3Mo(CO)_3$	2131	2022	2000		(24)
$[C_7H_7Mo(CO)_3][BF_4]$	2081	2031	2002 w		
$(PCl_3)_3Mo(CO)_3$	2041	1989	1960		(25)
$(P\phi Cl_2)_3Mo(CO)_3$	2016	1943			(25)
$[P(OC_2H_5)_3]_3Mo(CO)_3$	1988	1882			(63)
$(P\phi_2Cl)_3Mo(CO)_3$	1977	1885			(25)
$C_6H_5Mo(CO)_3$	1965	1866	1845		(26)
$(P\phi_3)_3Mo(CO)_3$	1949	1908	1891	1835	(25)
$[P(C_2H_5)_3]_3Mo(CO)_3$	1936	1845			(63)
"isol ₃ "Mo(CO) ₃	1916	1789			(27)
"diglym"Mo(CO) ₃	1905	1835			(99)
"triam"Mo(CO) ₃	1883	1723			(25)
$(NH_3)_3W(CO)_3$	1875	1714			(28)

Zum Frequenzgang lässt sich sagen:

1) Um in verschiedener Phase aufgenommene Werte sinnvoller miteinander vergleichen zu können, sei in der folgenden Übersicht am Beispiel des Benzolchrom-tricarbonyls gezeigt, wie stark im allgemeinen die CO-Frequenzen der hier untersuchten Substanzen vom Lösungs- bzw. Einbettungsmittel abhängen:

Tab. 12 Einfluss des Einbettungs- oder Lösungsmittels
auf die CO-Frequenzen von $C_6H_5Cr(CO)_3$
(Tripen = Hexa-chlor-butadien)

Lsgsm.	Dampf	C_6H_{12}	CS_2	"Tripen"	C_6H_6	KBr
ν -C-O- Werte	2000	1987	1981	1980	1977	1971
	1946sh		1907			1874
	1934	1817	1899	1903	1896	1860

Der Frequenzunterschied zwischen Festkörper- und Dampfaufnahme beträgt in diesem Fall rund 30/cm.

2) Die CO-Frequenz nimmt in Tab. 11 um so mehr ab, je weniger das "freie" Elektronenpaar des Liganden in die Bindungen innerhalb des Liganden selbst einbezogen ist.

3) Die Erfahrung zeigt jedoch, dass die Stabilität der Verbindungen nicht mit der Protonen-Affinität der in Tab. 11 angeführten Liganden wächst,^{*)} sondern eher in entgegengesetzter Richtung. - Das stabilisierende Moment scheint daher weniger die Ligand-Metall-Donorbindung zu sein, als die Metall-Ligand-Rückbindung, die in der Tabelle etwa von unten nach oben zunehmen dürfte.

Die jeweilige ν -C-O-Frequenz darf insgesamt wohl als ein zusammengesetztes Mass für das Donor- und Akzeptorvermögen des Substituenten S angesehen werden. Lässt man die Frage nach dem Masssystem für die Grössen A_s (Akzeptorvermögen v. S) und D_s (Donorvermögen v. S) vorläufig noch offen, so gilt die Beziehung:

$$\nu_{CO} \approx \frac{K}{(D_s - A_s)} \quad \begin{matrix} D_s > A_s \\ K = \text{Proportionalitätsfaktor} \end{matrix}$$

Je grösser der Donorcharakter D_s ist, desto grösser wird auch die formale negative Aufladung des Metallatoms, und desto ausgeprägter werden vor allem die Me-CO-Rückbindungen ausgebildet. Den Extremfall bildet $(NH_3)_3W(CO)_3$, da das Stickstoffatom über keine d-Orbitals verfügen und daher auch keinen Rückbindungsbeitrag aufnehmen kann. Phosphor hingegen besitzt als Element der 3. Periode unbesetzte 3d-Orbitals, und in Übereinstimmung hiermit bewirken sämtliche Phosphin-Derivate gegenüber NH_3 eine bedeutende Frequenzerhöhung.

Aufschlussreich wäre auch ein Vergleich mit ν -C-O-Frequenzen analog gebauter Isonitril-Komplexe. In deren Ermangelung sei hier nur angeführt, dass die kurzwelligste CO-Absorption der Verbindung $(CH_3NC)_3NiCO$ bei $1923/cm^{29}$ liegt, gegenüber der A_{1g} -Schwingung des $Ni(CO)_4$ bei $2128/cm^{30}$ also eine Erniedrigung um $205/cm$ erfahren hat. Da umgekehrt die ν -C-N-Frequenz des gebundenen Isonitrils höher als die des freien liegt, ist die bereits von HIEBER ausgesprochene Annahme, dass Isonitrile stärkere Donoren als CO sein sollten, somit auch spektroskopisch bestätigt.

*) Einen Sonderfall bilden 1, 3, 5-alkylsubstituierte Benzolderivate im Vergleich mit unsubstituiertem Benzol, die stärker basisch als dieses sind und zugleich festere Metallkomplexe ergeben.

Die ausserordentlich hohe Frequenz der symmetrischen ν -C-O-Schwingung des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ selbst, die nur 37/cm tiefer liegt als die des freien CO-Moleküls, lässt erkennen, dass die Me-CO-Bindung hier insgesamt sehr schwach sein dürfte. In der Tat liegt die Kraftkonstante der Mo-C-Valenzschwingung ²⁴ mit 1.77 mdyn/Å weit unter den Werten, die sich etwa für die Ge-C-Bindung in Germanium-tetramethyl ³¹ mit $k = 2.72$ mdyn/Å oder die Si-C-Bindung in Tetramethylsilan ²⁴ (2.72) ergeben haben. Auch die Aussagen thermochemischer Untersuchungen liefern ein ähnliches Ergebnis ³². - Es ist daher anzunehmen, dass sich aus Gründen der vom Metallatom angestrebten Elektroneutralität in reinen Metallcarbonylen Donor- und Rückbindung ungefähr die Waage halten.

Die einzige bekannte Carbonylverbindung, die ausschliesslich auf Grund der Donornatur des CO zusammengehalten werden dürfte, ist Borincarbonyl BH_3CO . Diese Anlagerungsverbindung weist - ähnlich wie das verwandte Addukt BH_3PF_3 - bereits bei Raumtemperatur einen beträchtlichen CO- bzw. B_2H_6 -Partialdruck auf. Gerade die hieraus erkennbare geringe Stabilität kann jedoch als Hinweis auf das nur sehr schwache Donorvermögen des CO angesehen werden. Das mit 1.759 D angegebene Dipolmoment des BH_3CO ³³ ist weniger als halb so gross wie die gewöhnlich für stabile Verbindungen mit sog. semipolaren Bindungen erhaltenen Werte ³⁴. Die ν -C-O-Frequenz des BH_3CO unterscheidet sich so gut wie nicht von der des freien CO:

Verbindung	Frequenz	Lit.
CO	2169/cm	(35)
BH_3CO	2164/cm	(36)

Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die bei allen Metallcarbonylen gegenüber CO beobachtete Frequenzerniedrigung allein durch die in diesem Fall mögliche Rückbindung bedingt ist und dass der Donoranteil selbst nicht zur Frequenzerniedrigung beiträgt.

Weitere Hinweise auf eine bevorzugte Ausbildung von Rückbindungen in Koordinationsverbindungen des CO sind das äusserst kleine Dipolmoment von ca. 0,1 D, seine ebenfalls sehr schwache Protonen-Affinität sowie unabhängige Beobachtungen von SUHRMANN ³⁷ und EISCHENS, wonach auf blanken Metalloberflächen chemisorbiertes CO oder Benzol eine Verringerung der Elektronendichte der

Metalloberfläche bewirkt. Von theoretischer Seite ist die schon erwähnte MO-Betrachtung des CO-Moleküls von JAFFÉ anzuführen, nach der das für den Rückbindungsanteil verantwortliche, lockernde π^* -Orbital eine überraschend niedrige Energie besitzen soll. Als experimentelle Stütze dieser Anschauung sei die Reaktivität des CO mit nucleophilen Partnern wie z. B. Alkoholat-Ionen angeführt.

6) Verbindungen mit zwei endständigen CO-Gruppen

Unabhängig von der Gesamtsymmetrie eines Komplexes sind für Dicarbonylverbindungen, deren CO-Gruppen alle Winkel ausser 180° einschliessen dürfen, stets zwei scharfe ν -C-O-Banden zu erwarten, die auch unter aussergewöhnlichen Bedingungen nicht aufspalten sollten. Entsprechend den an Tri- und Tetra-carbonylen gemachten Erfahrungen dürfte die jeweils kurzwelligere Bande der vollsymmetrischen, die längerwellige der antisymmetrischen C-O-Valenzschwingung zuzuordnen sein. Die genaue Lage der Banden sollte wiederum vom Lösungsbzw. Einbettungsmittel der untersuchten Probe abhängen. Tab. 13 bietet einen

Tab. 13 CO-Frequenzen charakteristischer Metall-dicarbonyl-Komplexe
(mes = Mesitylen)

Verbindung	ν -C-O-Frequenzen				Phase	Lit.
$[C_5H_5FeC_2H_4(CO)_2][PF_6]$	2083	2049			KBr	(38)
$C_5H_5Fe(CO)_2Br$	2051	2008			C_6H_{12}	
$C_5H_5Co(CO)_2$	2036	1974			"	
$C_5H_5MnC_2H_4(CO)_2$	2024	1966	1938	1908	Nuj.	(39)
" $C_6H_8Co(CO)_2$ "	2008	1980	1773			(40)
$C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$	1983	1872			KBr	(41)
$(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$	1982	1934			CS_2	(42)
$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$	1980	1938			Nuj.	(41a)
$(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$	1965	1887			Nuj.	(43)
mes $MoC_2H_4(CO)_2$	1924	1860			C_6H_{12}	(44)
$C_5H_5CrC_3H_7(CO)_2$	1916	1835			KBr	(45)
mes $CrC_2H_4(CO)_2$	1915	1860			C_6H_{12}	(46)
$C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$	1890	1816			KBr	(41a)
$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	1894	1818			KBr	(41a)
$C_5H_5VC_4H_4(CH_3)_2(CO)_2$	1895	1822			KBr	(41a)

Überblick über die CO-Frequenzen einer grossen Zahl von bis heute bekannten Vertretern des Dicarboxyl-Typs.

Man erkennt, dass lediglich die Verbindungen $C_5H_5MnC_2H_4(CO)_2$ und " $C_6H_5Co(CO)_2$ " mehr als zwei CO-Banden aufweisen. Während die sehr langwellige Absorption des Co-Komplexes bei 1773/cm auf eine besondere, möglicherweise brückenartige CO-Funktion hindeutet, handelt es sich bei dem Mn-Komplex sicher um die Banden endständiger CO-Gruppen. Sonderbarerweise besitzt der die CO-Banden enthaltende Ausschnitt des Spektrums der Mn-Verbindung Ähnlichkeit mit dem Bandenbild, das stets im Fall von Tetra- oder Pentacarbonylen zu beobachten ist.

7. Charakteristische Veränderungen der CO-Frequenz bei schrittweiser Substitution von CO-Gruppen durch Olefine und Benzolderivate

Aus den vorangegangenen Abschnitten hat sich ergeben, dass insbesondere die vollsymmetrische A_1 -Schwingung eines Carbonylkomplices weniger auf Symmetrieänderungen am Komplex als auf die spezifischen Bindungseigenschaften von Zweitliganden anspricht. An einer Reihe von Beispielen soll nun untersucht werden, welche Veränderungen der Frequenz der A_1 -Schwingung im Fall einer schrittweisen Substitution von CO-Gruppen durch Olefine oder Benzolderivate eintreten. Die folgende Zusammenstellung bietet einen Überblick über den Frequenzgang bei Substitution durch Äthylen, Butadien, 1,5-Cyclooctadien und Mesitylen:

Tab. 14 Einfluss ungesättigter Ligandensysteme auf die vollsymmetrische ν -C-O-Schwingung

Verbindung	$\nu-A_1$	$\Delta\nu$	Verbindung	$\nu-A_1$	$\Delta\nu$
$Mo(CO)_6$	2131	2·44.5	$C_5H_5V(CO)_4$	2035	2·49
1,5- $C_8H_{12}Mo(CO)_4$	2042	63	$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	1937	
mes $Mo(CO)_3$	1979	55	$C_5H_5Mn(CO)_3$	2036	2·56.5
mes $MoC_2H_4(CO)_2$	1924		$C_5H_5MnC_4H_6CO$	1923	

Verbindung	$\nu-A_1$	$\Delta\nu$
$[C_2H_4Mn(CO)_5][AlCl_4]$	2165	2·47.5
$[C_6H_6Mn(CO)_3][BF_4]$	2070	
$[C_5H_5Fe(CO)_3][PF_6]$	2132	49
$[C_5H_5FeC_2H_4(CO)_2][PF_6]$	2083	
$[C_5H_5W(CO)_4][PF_6]$	2128	23
$[C_5H_5WC_2H_4(CO)_3][PF_6]$	2105	

Die Tabelle zeigt deutlich, dass die Substitution einer CO-Gruppe durch eine olefinische oder aromatische Doppelbindung fast immer mit einer Erniedrigung der CO-Frequenz um 40-60/cm verbunden ist. Die Tatsache, dass der kationische W-Komplex nur eine Verschiebung von 23/cm aufweist, lässt sich gut mit Beobachtungen von FICHTEL^{9b)} vereinbaren, wonach ein auffälliger Stabilitätsunterschied zwischen dem kationischen Äthylenkomplex des Fe und des W besteht. Neben seiner geringeren Stabilität zeigt der W-Komplex nach FICHTEL auch eine geringere Erniedrigung der C-C-Valenzschwingungs-Frequenz als der Fe-Komplex. Die von FICHTEL vorgeschlagene Deutung dieses Befundes als Folge einer weniger günstigen Überlappungsmöglichkeit der Äthylen- und W-Orbitals im formal 7fach koordinierten Komplex erscheint einleuchtend. Eine weitere Abweichung hinsichtlich ihrer ν -C-O-Werte bildet die Gruppe der Dicarbonyle mit Metallen der 6. Nebengruppe, die nach bisherigen Erfahrungen teils als Bis-dien-metall(0)-dicarbonyle, teils als Dienyl-metall(II)-enyl-dicarbonyle auftreten können. Nach Tab. 13 liegen allein die Frequenzen von $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$ in dem ursprünglich erwarteten Frequenzbereich, während alle übrigen bisher bekannten Vertreter dieser Gruppe wesentlich höher bei ca. 1990/cm absorbieren.

Zu erwähnen ist auch, dass die A_1 -Frequenz von $C_5H_5MnC_2H_4(CO)_2$ entgegen dem Messbefund zwischen den Werten von $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $C_5H_5MnC_4H_6CO$ zu erwarten wäre.

Wie weit die oben angeführte "regelmässige" Verschiebung von 40-60/cm pro substituierte CO-Gruppe trotz der aufgezählten Abweichungen eine Bedeutung besitzt, kann erst nach einer Erweiterung des Untersuchungsmaterials entschieden werden.

Als sicher darf jedoch gelten, dass nach Einführung einer olefinischen oder aromatischen Doppelbindung die Frequenz der im Komplex verbliebenen CO-Gruppen erniedrigt wird. Für den neu eingetretenen Liganden gilt daher im Sinne der Ausführungen von Abschnitt

$$(D - A)_{C=C} > (D - A)_{CO}$$

Da CO als einer der schwächsten bis heute untersuchten Donor-Liganden zu betrachten ist, und zugleich mit die kleinste Differenz $(D - A)_{CO}$ besitzt, dürfte es richtig sein, in ungeladenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffsystemen erheblich stärkere Donor-Liganden als CO zu erblicken. Es ist allerdings denkbar, dass

dieses beachtliche Donorvermögen nur in Erscheinung tritt, solange auch CO-Gruppen oder andere starke Akzeptor-Liganden (Halogene) am gleichen Zentralatom gebunden vorliegen. So deutet der erhebliche Unterschied der ν -C-H-Frequenzen von Di-benzol-chrom und Benzol-chrom-tricarbonyl darauf hin, dass der Sechsring in $(C_6H_6)_2Cr$ möglicherweise eine kleinere Differenz $(D - A)_{Bz}$ aufweist als in $C_6H_6Cr(CO)_3$:

$$(D_{Bz} - A_{Bz_2Cr} < (D_{Bz} - A_{BzCr(CO)_3})$$

Tab. 15 ν -C-H-Frequenzen einiger Fünf- und Sechsringkomplexe
(Aufn. mit LiF-Optik in CS_2 -Lsg.)

Verbindung	ν -C-H-Frequenzen	
$C_5H_5)_2Fe$	3103	
$C_5H_5Mn(CO)_3$	3105	
$(C_6H_6)_2Cr$	3057	
$C_6H_6Cr(CO)_3$	2932	2855
$C_6H_6W(CO)_3$	2932	2857

Über den Anteil der Metall-Olefin-Rückbindung lässt sich augenblicklich noch keine quantitative Aussage machen; jedoch zeigt die durchweg beobachtbare, sehr starke Erniedrigung der C-C-Schwingungen komplex gebundener Olefine, deren Grössenordnung 100/cm beträgt, dass die π -Orbitals der ungesättigten Liganden offenbar noch merklich mit beansprucht werden. Allerdings lässt sich noch nicht sagen, wie weit auch die Beteiligung des π -Orbitals an der Olefin-Metall-Bindung zur Frequenzerniedrigung beiträgt.

8. ν -C-O-Frequenz und Dipolmoment

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten, die ν -C-O-Verschiebung oder den Verlauf des Dipolmoments der Aromaten-metall-carbonyle mit charakteristischen Grössen des jeweiligen Ringsubstituenten oder des gesamten, freien Aromaten zu vergleichen. Geeignet erscheinen z. B. die sog. HAMMETTschen σ -Werte der einzelnen funktionellen Gruppen, spezifische Absorptionen des Aromaten im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, oder auch dessen Ionisierungspotential.

Besonders günstige Voraussetzungen für eine Diskussion auf quantitativer Grundlage bieten Komplexe mit alkylierten Benzolkernen. Einmal können die meisten

Alkyl-Gruppen nur ein geringes Partial-Dipolmoment in der Ringebene induzieren, zum anderen bieten die freien Alkyl-benzole die Gewissheit, dass sich ihre Ionisationspotentiale infolge fehlender π -Elektronenpaare an den Substituenten nur auf das π -Sextett des Aromaten beziehen können. Zur Kontrolle mag der Vergleich der Dipolmomente der drei Xylol-Komplexe mit den CO-Frequenzen dienen:

Verbindung	ν -C-O (C_6H_{12} -Lsg.)		Dipolmoment
o-Xylol-Cr(CO) ₃	1978	1909	$5,41 \pm 0,05$
m- " "	1978	1908	$5,37 \pm 0,02$
p- " "	1979	1908	$5,39 \pm 0,05$

Es hat sich zeigen lassen, dass für nahezu alle Alkyl-benzol-Komplexe ein linearer Zusammenhang zwischen der CO-Frequenz und dem Dipolmoment besteht^{2,26}. Ebenfalls linear wächst nach einer von SUTTON¹⁰ angegebenen, empirischen Beziehung das Dipolmoment mit der Zahl der am Ring vorhandenen CH₃-Gruppen. Unabhängig davon lässt sich ausserdem eine dem Ionisierungspotential des freien Alkyl-benzols proportionale Zunahme der CO-Frequenz feststellen:

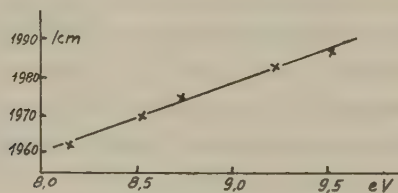


Abb. 4 Abhängigkeit der CO-Frequenz vom Ionisierungspotential des Aromaten

Wenn man - wie bei Donor-Akzeptor-Komplexen aus zwei verschiedenen Aromaten-Systemen⁴⁷ - das Ionisierungspotential als ein Mass für die Elektronen-Donorstärke des π -Sextetts betrachtet und berücksichtigt, dass mit wachsendem Ionisierungspotential zugleich das Dipolmoment des Komplexes linear abnimmt, gelangt man zu folgendem Schluss:

Eine Verstärkung der Ring-Metall-Donorbindung hat ausser einer Dipolmoments-Erhöhung eine Verringerung des C-O-Bindungsgrades zur Folge. Das zugehörige C-Atom sollte daher wiederum eine verfestigte Me-C-Rückbindung ausbilden.

Der Donor-Einfluss des Aromaten wirkt sich somit auf sämtliche Bindungen des Moleküls sehr charakteristisch aus.

Es ist deshalb sinnvoll, das Molekül als einen Dipol aufzufassen, dessen resultierendes Moment nahezu die gleiche Richtung wie die Molekül-Hauptachse besitzt und dessen Ladungsschwerpunkte in der Ringebene ($\delta+$) und zwischen den Resultierenden der drei Carbonyl-C- und O-Atome ($\delta-$) liegen. Unter der Annahme einer wachsenden Anteiligkeit der Grenzstruktur II gegenüber I (S. 3) muss sich auch anschaulich die Vergrößerung der negativen Ladung auf den O-Atomen verstehen lassen.

Für $C_6H_6Cr(CO)_3$ ergibt sich aus seinem in Cyclohexan bestimmten Dipolmoment von 4.33 D und den bekannten Atomabständen⁴⁸ eine Verteilung von je 0.26 Elementarladungen auf die - maximal - 3.46 Å voneinander entfernten Ladungsschwerpunkte. Würden die Ladungsschwerpunkte hingegen auf dem Ringsystem und dem Metallatom liegen, so ergäbe sich bei einem Abstand von 1.76 Å eine Lokalisierung von je 0.52 Elementarladungen. Dieser Wert mutet, vor allem mit Rücksicht auf eine sicher beteiligte, in ihrer Polarität entgegengesetzte Metall-Ring-Rückbindung, weniger wahrscheinlich an.

Ähnliche Überlegungen sollten auch für Komplexe mit anderen Ringsubstituenten als Alkyl-Gruppen gelten. Allerdings besteht hier meist kein exakter, linearer Zusammenhang von Dipolmoment und CO-Frequenz, vermutlich wegen der Ausbildung relativ grosser, störender Partialmomente zwischen dem Substituenten und dem Benzolkern selbst, die sich dem eigentlich interessierenden Moment in der Molekül-Hauptachse vektoriell überlagern. - Da anzunehmen ist, dass die Verschiebung der ν -C-O-Frequenz allein von graduellen Unterschieden im Donorvermögen des Aromaten abhängt und ein Ringligand nach Messungen an Ditoluol-chrom(I)-jodid⁴⁹ kaum weiter als 5° gegen die Ringebene geneigt liegen dürfte, kann das Partialmoment in der Ringebene keinen grossen unmittelbaren Einfluss auf die CO-Frequenz ausüben. Die Grösse der Frequenzverschiebung sollte daher ein weniger verfälschtes Mass für die Stärke der Ring-Metall-Donor-Bindung bilden als das Dipolmoment. Innerhalb des rund 40/cm umfassenden Absorptionsbereichs der verschieden substituierten Benzol-chrom-tricarbonyle lässt sich eine annähernd linear mit der CO-Frequenz wachsende "Bindungsbereitschaft" der verschiedenen Aromaten erwarten und damit auch eine Stärkung der - für sich betrachteten - Ring-Metall-Donorbindung.

Es liegt nahe, die Gültigkeit dieser Überlegungen prinzipiell für alle Komplexe des Typs $S_3Me(CO)_3$ anzunehmen, in denen S_3 allgemein ein koordinativ dreizähliges, zusammengesetztes Ligandensystem oder drei einzelne Liganden bedeuten kann. Neben den Komplexen mit kondensierten und heterocyclischen Aromaten werden so auch Verbindungen vom Typ des Triammin-chrom-tricarbonyls $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ ⁵⁰ mit erfasst. Vertreter dieser Reihe weisen gemäss Tab. 11 extrem langwellige CO-Absorptionen auf, die auf eine ausschliessliche Donorfunktion der N-Atome hindeuten. Hier sollten daher Dipolmomente von $\gg 7$ D zu erwarten sein.

9. Der Einfluss des Zentralmetalls auf die CO-Frequenz

Tab. 15 gibt am Beispiel einiger Komplexe mit Metallen der 6. Nebengruppe an, welche Veränderungen der CO-Frequenz bei Ersatz des Zentralmetalls durch seine Gruppenhomologen eintreten:

Tab. 15 ν -C-O-Frequenz in Abhängigkeit vom Metallatom

Ligandensystem	-Cr(CO) ₃		-Mo(CO) ₃		-W(CO) ₃	
C ₆ H ₆	1987	1917	1991	1919	1990	1916
1, 3, 5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	1975	1905	1979	1905	1978	1903
C ₇ H ₈	1992	1930	1997	1932		
		1907		1907		
C ₇ H ₇ (Nujol)	2060	2007		2031		
1, 5-C ₈ H ₁₂ -Mo(CO) ₄			2042m	1951ss		1906s
1, 5-C ₈ H ₁₂ -W(CO) ₄			2036m	1946ss		1897s

Messungen des Dipolmoments an verschiedenen homologen Komplexen haben indessen erheblich grössere Unterschiede ergeben, vor allem beim Übergang von Cr zu Mo, wie am Beispiel der Mesitylen-Verbindungen²⁶ gezeigt sei:

Verbindung	Mesitylen	-Cr(CO) ₃	-Mo(CO) ₃	-W(CO) ₃	
Dipolmoment		5,60	6,36	6,43	D (Benzol)

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Dipolmomente recht genau mit dem jeweiligen Metallatom-Radius⁵¹ bzw. dem Me-C-Bindungsabstand vergrössert:

Atomradien in Å	1,25	1,36	1,37
-----------------	------	------	------

Der mit LiF-Optik gerade noch wahrnehmbare Frequenzgang bei den ungeladenen Komplexen lässt vermuten, dass sich hier zwei einander entgegenwirkende Einflüsse überlagern: a) Eine der Zunahme des Metallradius entsprechende Erhöhung und b) die schon diskutierte Erniedrigung der CO-Frequenz mit wachsender Verfestigung der Ring-Metall-Donorbindung. So ergibt eine quantitative Diskussion der Dipolmomente, dass ihre Zunahme nicht allein auf Grund der Atomradien zu verstehen ist, sondern dass zusätzlich auch Elektronegativitätsunterschiede eine Rolle spielen.

Im Fall der kationischen Komplexe $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Me}(\text{CO})_3]^+$ scheint jedoch beim Übergang von Cr zu Mo keine Verstärkung der Ring-Metall-Donorbindung einzutreten. Ob es sich hier um eine charakteristische Eigenschaft des C_7H_7 -Liganden handelt, oder um den Einfluss der positiven Ionenladung, können erst weitere Untersuchungen entscheiden.

10. Der Einfluss freier Ionenladungen auf die CO-Frequenz

Tab. 16a-d zeigt an verschiedenen Beispielen, dass sich die CO-Frequenz analog gebauter Komplexe allein bei Änderung ihrer Ionenladung charakteristisch verschiebt;

Tab. 16a

Komplex	IR-akt. $\nu\text{-C-O}$ (F_{1u})
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2098 ⁵³
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$\text{V}(\text{CO})_6$	1975 ¹⁰⁶
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1850 ⁵¹
$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$	2083 ⁵²
$[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$	1850 ⁵¹

Tab. 16b

Komplex	IR-akt. $\nu\text{-C-O}$
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2057 ^{5a}
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1886 ^{5a}
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1786 ^{5a}

Tab. 16c

Komplex	$\nu\text{-C-O}$ -Frequenzen
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	2125 2070 ⁵³
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	2018 1919 ²
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$	1880 ²
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]^{2-}$	1748 ²

Tab. 16d

Komplex	ν -C-O-Frequenzen
$[\text{triam-Mn}(\text{CO})_3]^+$	2034 1903 ²⁵
$\text{triam-Cr}(\text{CO})_3$	1881 1735 ²⁵

("triam" = Diäthylentriamin)

Als Ergänzung zu den in den Tab. 16a-d angeführten Beispielen können auch diejenigen verwandten Neutral- und Kationkomplexe miteinander verglichen werden, deren Frequenzen bereits in den Tab. 9 und 10 enthalten sind.

Der Übergang vom Neutralkomplex zum homologen Kation-Komplex ist stets mit einer Frequenzerhöhung (K^+-K) verbunden, der Übergang zum entsprechenden Carbonylat-Anion mit einer Frequenzerniedrigung (K-K^-) von gleicher Grössenordnung. Beide Effekte lassen sich gut zur Identifizierung neu aufgefundener Carbonyle als Ionen- oder Neutralkomplexe verwenden.

Der Vergleich der (K^+-K)-Werte aller bisher bekannten Paare aus der Klasse der reinen Metallcarbonyle und Aromaten-metall-carbonyle zeigt, dass diese Differenz unanhängig vom Ligandensystem selbst recht konstant ist und zwischen 80 und 100/cm schwankt. Dieser Befund lässt vermuten, dass organische Ligandensysteme im Kationkomplex eine ähnlich starke Schwächung ihrer Me-C-Rückbindung erfahren wie die Carbonylgruppe. Anders ausgedrückt: In kationischen Aromaten-metall-carbonylen ist die Ursache der hohen CO-Frequenz dieselbe wie in reinen Kation-Carbonylen.

Die Frage nach der quantitativen Verteilung der positiven Ladung über den Komplex lässt sich durch Frequenzbetrachtungen allein nicht beantworten. Als elektropositivster Bestandteil sollte das Metallatom nicht geneigt sein, die positive Ladung überwiegend auf seine Liganden zu übertragen.

Für die in Tab. 16b angegebenen Tetracarbonyle hat STAMMREICH³⁰ RAMAN-spektroskopisch auch die ν -Me-C-Frequenzen ermittelt:

Verbindung:	ν -Me-C [cm^{-1}]
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	380
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	439
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	463

Man erkennt, dass die Me-C-Bindungsfestigkeit erwartungsgemäss mit absinken der C-O-Bindungsfestigkeit zunimmt, entsprechend einer schrittweise verstärk-

ten Me-C-Rückbindung. Der Befund deutet darauf hin, dass auch die IR-spektroskopisch sehr schwer erkennbaren und bis heute noch nicht ausreichend zugeordneten Me-C-Schwingungen weniger symmetrisch gebauter Carbonylkomplexe ähnliche Frequenzabstufungen zeigen sollten.

Die Kationen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+{}^{53}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+{}^{52}$ dürften als bisher einzige reine, kationische Metallcarbonyle den relativ geringsten Me-C-Rückbindungsanteil von allen Metall-Komplexen mit CO-Liganden aufweisen. Ein experimentelles Anzeichen hierfür liefert die hohe Frequenz der IR-aktiven F_{1u} -Schwingung, die nahezu 100/cm über der entsprechenden Absorption des ungeladenen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ liegt. Von grosser Bedeutung wäre nun auch eine Kenntnis der Lage der nur RAMAN-aktiven A_{1g} -Schwingung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$, die allerdings wegen der grossen Zersetzlichkeit aller bisher dargestellten Salze dieses Kations wahrscheinlich nur mittels einer speziellen, von STAMMREICH¹¹⁸ entwickelten Messmethodik bestimmt werden könnte. Der Abstand der A_{1g} -Schwingung des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (2108/cm) von der zugehörigen F_{1u} -Schwingung (2000/cm) beträgt rund 100/cm. Es ist daher zu vermuten, dass die A_{1g} -Schwingung des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Ions eher schon oberhalb als unterhalb der Frequenz des freien CO (2169/cm) auftritt. - Einen weiteren vorläufigen Hinweis auf die vermutliche Lage der A_{1g} -Schwingung des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Ions bietet das Spektrum des erst kürzlich dargestellten $[\text{MnC}_2\text{H}_4(\text{CO})_5]^+$ -Ions²³. Berücksichtigt man den Einfluss des C_2H_4 -Liganden gemäss Abschn. 7, so ergibt sich aus der kurzwelligsten Bande dieses Kations von 2165/cm für das $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Ion ein extrapolierte Wert von rund 2200 ± 20 /cm.

Es bleibt abzuwarten, ob die A_{1g} -Schwingung des reinen Kation-Carbonylkomplexes tatsächlich kurzweiliger liegt als die $\nu\text{-C-O}$ -Absorption des freien CO. Jedoch schon für den Fall einer auch etwas geringeren Frequenz lässt sich sagen, dass a) der Anteil der Me-C-Rückbindung hier nur minimal seinkann und b) dieser Rückbindungs-Anteil in erster Linie allein für die Frequenzerniedrigung der $\nu\text{-C-O}$ -Schwingungen verantwortlich ist. - Der merkliche Stabilitätsunterschied zwischen den schon länger bekannten Hexa-isonitril-Komplexen $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+{}^{54}$ und dem empfindlichen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Ion spricht wieder für ein stärkeres Donorvermögen der Isonitrile.

11. ν -C-O-Kraftkonstanten und Bindungsgrad

Unmittelbare Rückschlüsse auf die Festigkeit und den Hybridisierungszustand beliebiger Bindungen liefern die Angaben ihrer mechanischen Kraftkonstanten. Die exakte Bestimmung aller Kraftkonstanten eines Moleküls gelingt prinzipiell nach Ermittlung sämtlicher Normalschwingungen durch Lösen eines fast immer sehr komplizierten Systems linearer Gleichungen. - Dieser allgemeine Weg ist nur selten praktisch durchführbar. In günstigen Fällen jedoch liefern schon bestimmte Näherungsansätze hinreichend brauchbare Ergebnisse, die den Bindungsgrad abzuschätzen erlauben.

Tab. 17 enthält einige recht genau bestimmte C-O-Kraftkonstanten verschiedener C-O-Mehrfachbindungen, deren wirkliche Bindungsverhältnisse aus den ν -C-O-Frequenzen selbst nicht zu ersehen wären:

Tab. 17 Übersicht über C-O-Kraftkonstanten und -Bindungsenergien

Verbindung:	k_{CO} [mdyn/Å]	theor. Bindungs- grad	Lit.	C-O-Bindungs- Energie ⁶⁴ [kcal/Mol]
CO	18.53	3; (sp)	(55)	255.4
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	16.9		(56)	
Cr(CO) ₆	16.2		(24)	
Mo(CO) ₆	16.02		(24)	
Ni(CO) ₄	16.02		(57)	
C ₅ H ₅ Me(CO) ₂₋₄	16.2-14.9		(6)	
CH ₂ CO	15.5	2; (sp)	(58)	184.8
CO ₂	15.2	2; (sp)	(59)	192.1
COS	14.2		(59)	
H ₂ CO	12.1	2; (sp ²)	(55)	164.5
COCl ₂	11.9	2; (sp ²)	(60)	
[Fe(CO) ₄] ²⁻	~11.7		(5)	
CO(CH ₃) ₂	10.35	2; (sp ²)	(61)	
Alkohole, Äther usw.		1; (sp ³)		85

Die Tabelle lässt erkennen, dass die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms von grossem Einfluss auf den $k_{\text{C-O}}$ -Wert ist. So liegen die $k_{\text{C-O}}$ -Werte für eine "theoretische" C-O-Doppelbindung bei sp^2 -Hybridisierung zwischen 10 und 12 mdyn/Å, bei sp -Hybridisierung jedoch rund 4 mdyn/Å höher. Es ist denkbar, dass dieser Unterschied vor allem durch die erheblich stärkere sp - σ -Bindung bewirkt wird. Die Anteile der π -Bindungen an der Gesamtbindung sind offensichtlich geringer als der σ -Anteil.

Legt man einer "echten" C-O-Doppelbindung mit sp -hybridisiertem C-Atom den $k_{\text{C-O}}$ -Wert des CO_2 zugrunde, so ergibt sich für den C-O-Bindungsgrad in reinen Metallcarbonylen ein ungefährender Wert von 2,5. Die $k_{\text{C-O}}$ -Werte der besonders interessierenden Aromaten-metall-carbonyle dürften insgesamt zwischen 14 und 16 mdyn/Å liegen, die der homologen, isoelektronischen Kation-Komplexe zwischen 16 und 18 mdyn/Å.

Nach SIEBERT⁶² beträgt der wahre Bindungsgrad im CO-Molekül nur etwa 2,77. Es dürfte daher sinnvoll sein, den oben abgeschätzten Wert für Metallcarbonyle als obere Grenze anzusehen. Indirekt liefert eine vergleichende Betrachtung der C-O-Kraftkonstanten auch Hinweise auf die Grössenordnung der Me-C-Rückbindung, die notwendigerweise in dem Mass zunehmen muss, wie der π -Anteil der C-O-Bindung sinkt.

12. Zusammenfassende Diskussion der ν -C-O-Untersuchungen

Die systematische Untersuchung der ν -C-O-Frequenzen verschiedenster Metallcarbonyl-Komplexe hat sich hauptsächlich in zwei Richtungen hin als nützlich erwiesen: Zur rein morphologischen Aufklärung eines Komplexes und zur eingehenderen Erforschung der Bindungsverhältnisse der C-O-, Me-C- und anderer Me-Ligand-Bindungen.

So lassen Zahl und Lage der CO-Banden Schlüsse über die Zahl der endständigen CO-Gruppen zu, über ihre räumliche Anordnung und Symmetrie sowie über die Frage, ob ein ungeladener, anionischer oder kationischer Carbonylkomplex vorliegt. - Ebenso sind sehr oft auch indirekte Schlüsse auf die Zahl und Lage von Zweitsubstituenten möglich. Aus der CO-Frequenz lässt sich häufig allein schon entscheiden, welcher Art die Zweitsubstituenten im betrachteten Fall sein sollten.

Sieht man von einer sicher exakteren, quantitativ jedoch meist weniger gut anwendbaren Bindungsbetrachtung nach der MO-Theorie ab, so lassen sich die

bisher mit CO-ähnlichen Liganden gemachten Erfahrungen zu folgenden Aussagen zusammenfassen:

1) Jedem ungeladenen Komplexliganden, der CO formal zu ersetzen vermag, kann man einen spezifischen Donor-Anteil D_S und Rückbindungs-Anteil R_S zuordnen. Dabei gilt unter Auslassung des Liganden NO für nahezu alle übrigen in Frage kommenden Liganden:

$$D_S \geq D_{CO} \quad \text{und} \quad R_S \leq R_{CO}$$

2) Das Zentralatom ist bestrebt, seine durch die Gesamtheit der Liganden bestimmte, primäre negative Formalladung innerhalb bestimmter Grenzen zu halten. Je nach der gesamten Donorwirkung $\sum D_S$ aller Liganden wird daher eine verstärkte Ausbildung von Rückbindungen bei den Liganden erfolgen, deren R_S -Werte am grössten sind. Über ein gutes Rückbindungs-Vermögen verfügen CO, ungesättigte Kohlenwasserstoff- und auch noch Aromaten-Systeme sowie Phosphortrihalogenide und Triphenylphosphin. Schwächer dürfte der R_S -Anteil von Liganden wie Pyridin und anderen heterocyclischen Liganden sein, während für aliphatische Amine und Äther $R_S = 0$ ist.

3) Ionische Carbonyl-Komplexe können gewissermassen als Extremfälle unter 1) und 2) mitbehandelt werden, wenn man die Ionenladung durch zusätzliche D_S - und R_S -Werte berücksichtigt: Im Fall von Carbonyl-metallaten wäre ein von der Ladungszahl abhängiger, verhältnismässig grosser D_S -Wert einzuführen, für Kation-Komplexe umgekehrt ein beträchtlicher, zusätzlicher R_S -Wert, der praktisch den gesamten hier vorhandenen "Rückbindungsanteil" enthielte.

Die Beobachtung von S. 26, dass pro Substitution einer CO-Gruppe durch einen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Liganden (C_2H_4 , $\frac{1}{2}C_4H_6$, $\frac{1}{3}C_6H_6$) fast immer eine Frequenzerniedrigung der $CO-A_1$ -Schwingung um 40-60/cm eintritt, ist in gewisser Weise unerwartet. Verständlich erscheint diese Erscheinung nur, wenn man zugleich annimmt, dass die durch die grössere Donorwirkung des neuen Liganden bewirkte, primäre Erhöhung der negativen Formalladung des Metallatoms in all diesen Fällen auf sämtliche Liganden gleichmässig "abgeleitet" werden kann. - Man sollte daher eine annähernd konstante Erniedrigung der A_1 -Schwingungsfrequenz immer nur bei Anwesenheit von Liganden mit etwa vergleichbarem Rückbindungs-Vermögen erwarten. Nachzuprüfen wäre diese Überlegung, sobald eine genügende Anzahl hierzu brauchbarer Äthylen- und Amin-Komplexe zur Verfügung steht.

II. Intensitäten einiger ν -C-O-Schwingungen

1. Vorbemerkungen

Für spektroskopische Absorptions- oder Emissionssignale von endlicher Breite ist die Fläche unter der beobachteten Bande die physikalisch sinnvollste Intensitätsgrösse. Die sog. Integralextinktion infraroter Absorptionsbanden

$$C = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(\nu) d\nu = \frac{1}{\lambda_{\text{max}}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(\lambda) d\lambda$$

stellt eine Funktion des sog. Übergangsmoments dar, d.h. desjenigen Moments, das bei der Aufnahme eines Lichtquants $h\nu$ während einer Schwingung in der betreffenden Bindung induziert wird:

$$C = \frac{\pi n N}{3 c^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)^2$$

n = Entartungsgrad d. Schwingung
 N = Zahl d. absorbierenden Moleküle
 c = Lichtgeschwindigkeit

Das Bindungsmoment μ selbst lässt sich allein aus der Intensität einer Fundamentalschwingung nicht erhalten. Den funktionellen Zusammenhang zwischen dem Bindungsmoment und dessen erster Ableitung nach der Schwingungskordinate zeigt Abb. 5:

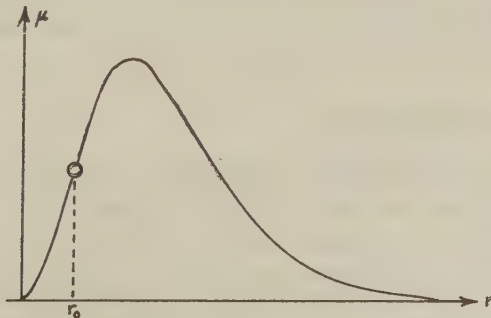


Abb. 5 Charakteristisches μ - r -Diagramm für Valenzschwingungen
 (Nach HERZBERG ⁵⁵, S.241)

Das Übergangsmoment bei einem bestimmten Kernabstand r ist demnach gleich der Steigung der Kurve an der Stelle r . Die experimentell bestimmbare Integralexstinktion einer Bande liefert im allgemeinen das Übergangsmoment in der Nähe des Gleichgewichts-Kernabstands r_0 . Da r_0 je nach dem interessierenden Bindungstyp sowohl rechts als auch links des Maximums der charakteristischen Funktion liegen kann, lässt die Kenntnis des Übergangsmoments $(\partial\mu/\partial r)_0$ ohne irgendwelche Zusatzannahmen noch keine quantitativen oder qualitativen Schlüsse auf Grösse und Richtung des Bindungsmoments selbst zu, das den Chemiker unmittelbar interessiert.

2. Messergebnisse

Die Intensitätsmessungen an einigen Grundtypen von Aromaten-metall-carbonylen in dem nahezu unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan lieferten folgende Ergebnisse:

Tab. 18 Intensitätsangaben einiger Aromaten-metall-carbonyle

Substanz	$\nu\text{-C-O } [\text{cm}^{-1}]$		$C \cdot 10^{-7} [\text{cm/Mol}]$		$\Delta\nu_{1/2}^A [\text{cm}^{-1}]$	
	A_1	E	A_1	E	A_1	E
$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1959	1886	13.7	23	3	5
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1987	1917	11.1	20	3.5	5.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	2035	1949	7.3	20.4	3.5	5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	2035	1935	5.03	17.2	8.5	7
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$	2036	1974	0.22	0.266	4	4.5

Die in der letzten Spalte angegebenen Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ bedeuten die unkorrigierten "scheinbaren" Werte. Die "wahren" Halbwertsbreiten dürften noch etwas kleiner sein.

3. Diskussion der Messergebnisse

Die quantitativen Intensitätsangaben bestätigen den bereits länger bekannten qualitativen Befund, dass die Banden der $\nu\text{-C-O}$ -Schwingungen von Metallcarbonylen zu den intensivsten bis heute untersuchten Banden zählen. Ein besonderes Merkmal ist jedoch die ungewöhnlich kleine Halbwertsbreite, die mit 3-5/cm weniger als halb so gross ist wie die rein organischer Carbonylfunktionen. Man darf daraus auf eine nur äusserst schwache Kopplung der C-O-Schwingung mit

ihren Nachbarschwingungen sowie auch auf einen sehr geringen Lösungsmittel-einfluss schliessen.

Die bemerkenswert hohe Intensität muss durch eine sehr grosse Steigung der μ - r -Kurve am Gleichgewichts-Kernabstand r_0 bedingt sein. Da die grössten Steigungen stets auf dem Kurvenast links neben dem Maximum auftreten, ist anzunehmen, dass im vorliegenden Fall auch r_0 unter diesem Kurvenast liegt. Für diese Überlegung spricht gleichfalls der geringe C-O-Abstand von durchschnittlich 1.2 Å. Da die C-O-Bindung weiterhin eine sehr grosse Kraftkonstante besitzt, ist für die Schwingung in der Valenzrichtung eine nur kleine Amplitude zu erwarten. Das Übergangsmoment dürfte hier also vorwiegend durch die Höhe des Bindungsmoments selbst bestimmt sein, dessen Absolutwert daher verhältnismässig gross sein muss.

Der aus Tab. 18 ersichtbare Anstieg der Integralextinktion von $C_5H_5V(CO)_4$ zu $(C_2H_5)_6C_6Cr(CO)_3$ hin sollte gleichfalls durch ein Anwachsen des C-O-Bindungsmoments in derselben Reihenfolge bedingt sein, da bei allen untersuchten Verbindungen die Schwingungsamplitude als nahezu gleich gross angesehen werden darf. Mit der Intensität wächst zugleich auch das Gesamtdipolmoment des Komplexes, das mit Sicherheit vom Ringsystem auf die Resultierende der CO-Gruppe hin gerichtet ist. Daher dürfte auch das C-O-Bindungsmoment so ausgebildet sein, dass sich der negative Ladungsschwerpunkt auf oder nahe bei den O-Atomen befindet. Der von $C_5H_5V(CO)_4$ zu $(C_2H_5)_6C_6Cr(CO)_3$ hin erfolgende Anstieg des Bindungsmoments lässt sich so in guter Übereinstimmung mit den bereits geäusserten Valenzvorstellungen durch eine zunehmende Negativierung der Carbonyl-Sauerstoffatome deuten.

Möglicherweise erlaubt die extrem hohe Maximalextinktion der ν -C-O-Banden die Bestimmung einer hinreichend grossen Zahl von Oberschwingungen, woraus nach MECKE⁶⁶ das bedeutungsvolle absolute C-O-Bindungsmoment bestimmbar wäre.

III. C-O-Absorptionen im längerwelligen IR-Bereich

Neben den sämtlich IR-aktiven Valenzschwingungen der in dieser Arbeit behandelten Di-, Tri- und Tetracarbonyl-Verbindungen müssen auch mehrere Me-C-O-Deformationsschwingungen im Spektrum auftreten. Da die für Deformationsschwingungen zu berücksichtigenden rücktreibenden Kräfte im allgemeinen erheblich schwächer sind als für Valenzschwingungen, findet man nahezu alle δ -Schwingungen erst im längerwelligen Teil des Gesamtspektrums. - Wenn auch eine genauere Zuordnung aller im längerwelligen Teil des Spektrums von Carbonyl-Komplexen erst für einige reine Metall-Carbonyle ²⁴ und Benzol-chrom-tricarbonyl ^{79c} vorliegt, darf man doch annehmen, dass bei den in Tab. 19 angeführten Tri- und Tetracarbonylen ebenfalls sämtliche δ -Me-C-O-Banden zwischen 450 und 700/cm liegen sollten. Ferner müssen hier alle δ -Me-C-O-Absorptionen IR-aktiv sein. Eine relativ grosse Intensität dieser Banden ist zu erwarten. - Die Zuordnung wird jedoch im Fall von Aromaten-metall-carbonylen im Vergleich zu reinen Carbonylverbindungen dadurch erschwert, dass hier im längerwelligen Teil des Spektrums ausser den δ -Me-C-O- und Me-C-Schwingungen auch Absorptionen der Ring-Metall-Schwingungen auftreten müssen. Diese erscheinen bei reinen Diaromaten-Komplexen zwischen 350 und 550/cm und sind von mittelstarker bis starker Intensität. Eine Überlappung mit δ -Me-C-O-Banden ist daher nur für den Fall zu befürchten, dass die Me-Ring-Bindungen in Aromaten-metall-carbonylen fester als in Di-aromaten-Komplexen wäre.

Tab. 19 zeigt, dass alle Komplexe mit regelmässig ausgebildetem C_nH_n -Ring-system stets mindestens drei intensive Banden aufweisen, deren Frequenz mit dem Ringsystem, der Ionenladung des Komplexes und der Masse des Metallatoms variiert. Da keine dieser Banden bei Komplexen mit Metallen der 1. Übergangsperiode unter 450/cm liegt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass diese Banden zu einer Me-C- oder Me-Ring-Schwingung gehören könnten. Die Vermutung, in allen zwischen 450 und 700/cm beobachtbaren, starken Banden δ -Me-C-O-Absorptionen zu sehen, dürfte daher eher berechtigt sein. - Eine Aufspaltung in zwei meist gleichstarke, dicht nebeneinander liegende Banden tritt vor allem beim Übergang von regelmässigen C_nH_n -Liganden zu solchen mit weniger symmetrisch ausgebildeter Ringanordnung ein. Es liegt nahe, hier ebenfalls an die Aufhebung einer bisher vorhandenen Schwingungsentartung zu denken.

Tab. 19 IR-Absorptionen verschiedener Aromaten-metall-carbonyle im längerwelligen Spektralbereich zwischen 15 und 38 μ
Aufnahmen in Nujol

$C_5H_5Mn(CO)_3$	667s	632s	604m	538s	500m	489m	370m
$C_6H_6Cr(CO)_3$	666s	625s	613m	536s	488m	483m	421m
$C_7H_8Cr(CO)_3$	645s 621s	595s		531s 513s	495w-m	474m	440m
$C_6H_5CNMn(CO)_3$	651s 627s	604s	579m	528s 522s	483m	467w	443m
$C_6H_7Mn(CO)_3$	653s 631s	606s	576m	528s 515s	488w	477m	362w
$[C_6H_5Mn(CO)_3][BF_4]$	633s	597s		513s	461m		
$[C_5H_5Fe(CO)_3][PF_6]$	602s	580s		500s	470w	446w	
$[C_7H_7Cr(CO)_3][BF_4]$	600s	562s 533m		496s	471w	443s	415m
$[C_5H_5Fe(CO)_3][BF_4]$	588s, br	551s		499s 491sh	461w	444s	420m
$[C_5H_5Cr(CO)_4][BF_4]$	625s	602s, br		494s, br	448m		
$[C_5H_7Fe(CO)_3][BF_4]$	593s 577s	546s		484s	452m		
$[C_5H_5CoC_3H_5CO][PF_6]$	586s (δ -CCC)	510s		474s	454w	390m	385w
$[C_7H_7Mo(CO)_3][BF_4]$	559s	489s 476s		405s	389m(sh)	329m	305s

IV. Kernmagnetische Resonanzmessungen von Ringprotonen komplex gebundener Aromaten

1. Theoretische Vorbemerkungen ⁶⁷

Bei der Erörterung von Struktur- und Bindungsfragen tritt der Infrarot-Spektroskopie heute mehr und mehr die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie zur Seite. Atomkerne, die wie z. B. das Proton ${}^1\text{H}$ ein magnetisches Kernmoment besitzen, zeigen in starken, statischen Magnetfeldern eine Richtungsquantelung ihrer Kernmagnete, indem den Kernmoment-Achsen nur eine bestimmte Zahl diskreter Orientierungsmöglichkeiten, sog. ZEEMAN-Niveaus, offen stehen. Durch ein äusseres, elektromagnetisches Wechselfeld lassen sich nun Umorientierungen, d. h. bestimmte Sprünge zwischen erlaubten Termen, induzieren. Die Frequenz des Wechselfeldes, die zu einer Umorientierung der magnetischen Dipole führt, bezeichnet man als die sog. Resonanzfrequenz. Sie lässt sich für "freie" Atomkerne als Funktion der äusseren Feldstärke H_0 und einiger charakteristischer Kern-Konstanten darstellen.

Ist das betrachtete Proton chemisch an ein Nachbaratom gebunden, so erfüllt nicht mehr die für das freie Teilchen gültige, äussere Feldstärke H_0 die Funktion, sondern ein effektiver Wert H_{eff} :

$$H_{\text{eff}} = H_0 - \sigma H_0$$

Die Grösse σ hat die Bedeutung einer magnetischen Abschirmkonstanten und liefert einen summarischen Ausdruck für mehrere Effekte, die zur Abschirmung des "gestörten" Protons gegen das äussere Feld H beitragen. Zu den wichtigsten Einflüssen die in chemischen Verbindungen bei der magnetischen Abschirmung eine Rolle spielen gehören; a) Der in allen Substanzen vorhandene, sog. makroskopische Diamagnetismus, b) eine speziell durch die Elektronenhülle am Kernort verursachte diamagnetische Abschirmung sowie c) ein paramagnetischer Anteil der Abschirmung, der eng mit der Natur des Nachbaratoms und dessen Hybridisierungszustand verknüpft ist.

Die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz - oder bei festgehaltener Frequenz - der magnetischen Resonanzfeldstärke von der chemischen Umgebung des betrachteten Atomkerns bezeichnet man allgemein als "chemische Verschiebung". Man drückt die chemische Verschiebung häufig als Differenz zweier Resonanzfeldstärken H_v und H_b einer interessierenden Verbindung und einer sinnvoll gewählten

Bezugssubstanz aus. Eine von der äusseren Feldstärke unabhängige Masszahl ist der wie folgt definierte, oft verwendete Ausdruck:

$$\delta = \frac{H_v - H_b}{H_b}$$

Aus praktischen Gründen wird δ in Einheiten von 10^{-6} (p. p. m.) angegeben.

2. Chemische Verschiebung cyclischer π -Systeme

Es sollte nun bei Anwendung der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie auf Aromaten-metall-Komplexe möglich sein, in Ergänzung zu den bei Carbonyl-Verbindungen erhaltenen Aussagen der CO-Frequenz weitere Einblicke in die Natur der Metall-Ring-Bindung zu gewinnen. Da sämtliche Komplexe des Typs $(C_nH_n)_2Me$ und $(C_nH_n)-Me(CO)_m$ bei mittlerer Auflösung erwartungsgemäss ein einziges Absorptionssignal liefern, sollte dessen Lage ein relatives Mass für die Natur der C-H-Bindung abgeben, die sicher durch die Bindungsverhältnisse in ihrer Umgebung merklich beeinflusst wird.

FRAENKEL u. Mitarb. ⁶⁸ haben bei der ausführlichen Untersuchung einer Reihe von cyclischen π -Elektronen-Systemen festgestellt, dass sich die beobachtete chemische Verschiebung δ offenbar am einfachsten als eine Funktion der jeweiligen Ladung q des benachbarten Ring-C-Atoms darstellen lässt:

$$\delta = a \cdot q$$

Während a einen empirisch ermittelten, nahezu konstanten Proportionalitätsfaktor bedeutet, soll die Grösse q einen summarischen Ausdruck für drei zugleich in Betracht kommende, verschiedene Abschirmungs-Effekte darstellen: a) Für aus Ladungsunterschieden zwischen C- und H-Atom sich ergebende Änderungen der Elektronendichte in der Umgebung des Protons, b) für die diamagnetische Anisotropie des C-Atoms und c) für paramagnetische Lokalströme innerhalb der C-H-Bindung. - Es erscheint daher sinnvoll, in dieser Grösse q zugleich ein indirektes Mass für die Elektronendichte am Ort des benachbarten Ring-C-Atoms zu erblicken.

Es liegt nun nahe, die Gültigkeit der Beziehung, die bisher nur empirisch aufgestellt und vorzugsweise für "freie" aromatische Systeme behandelt worden ist, versuchsweise auf Aromaten-metall-Komplexe zu übertragen.

Schematisch gesehen, liegt in derartigen Übergangsmetall-Komplexen ein cyclisches π -Elektronensystem vor, dessen π -Elektronenwolke senkrecht zur Ringebene in Richtung auf das Metallatom hin deformiert ist. Umgekehrt erfolgt eine meist schwächere Polarisierung geeigneter Metall-Elektronen. Diese Ladungsverschiebungen, die eng mit der Stärke der koordinativen Bindung zusammenhängt, sollten die Ladung q der Ring-C-Atome und damit die chemische Verschiebung der Ringprotonen entscheidend beeinflussen.

Da die Ring-Metall-Bindung vor allem durch Beanspruchung der Ring- π -Elektronen zustandekommt, deren Richtung grösster Dichteverteilung senkrecht auf der des Gerüsts der σ -Bindungen steht, dürften unter verwandten Verbindungen keine wesentlichen Schwankungen der Hybridisierung am Ring-C-Atom auftreten.

Tab. 20 gibt, ergänzt durch einige Literatur-Daten, einen Überblick über die chemische Verschiebung einer Reihe von Aromaten-Komplexen und "verwandter" freier π -Elektronensysteme, geordnet nach ansteigenden δ -Werten. Als Bezugssubstanz dient in allen Fällen Benzol, das teils als sog. äusserer, teils als innerer Standard mit vermessen wurde.

3. Diskussion der Messwerte

Die Diskussion der Werte soll nach verschiedenen Gesichtspunkten geschehen:

a) Einfluss des Ringsystems

Von besonderer Bedeutung erscheint die Frage, wie weit sich die Variation des cyclischen Ligandensystems und die hierdurch bedingten Unterschiede der koordinativen Bindung kernresonanz-spektroskopisch bemerkbar machen.

Unter der Annahme eines prinzipiell stets gleichen Typs der Ring-Metall-Bindung in allen Vertretern der Reihe $C_n H_n Me(CO)_m$ sollte die π -Elektronen-Dichte des Ringsystems hauptsächlich durch zwei einander entgegenwirkende Effekte bestimmt sein: a) Einmal muss die negative Ringladung um so mehr abnehmen, je stärker die π -Elektronenwolke zur Ausbildung der Ring-Metall-Donorbindung beansprucht und zum Metallatom hin "deformiert" wird, wobei ursprünglich leere Elektronenbahnen des Metalls aufgefüllt werden. -

b) Umgekehrt jedoch nimmt die negative Ringladung wieder in dem Masse zu, wie freie d- oder p-Elektronen des Metallatoms energetisch hinreichend günstige, noch leere "Molekülbahnen" des Ringsystems besetzen können.

Tab. 20 Chemische Verschiebungen einiger komplex gebundener
und freier π -Elektronensysteme

Verbindung	Lösungs- mittel	chem. Verschiebung δ in p. p. m. bez. auf C_6H_6	Arbeits- frequenz	Lit.
$[C_7H_7][ClO_4]$	$(CH_3)_2SO$	-1.983	60	(68)
"	CH_3CN	-1.873	"	(68)
$[C_7H_7][BF_4]$	$(CH_3)_2SO$	-1.934	"	(68)
"	CH_3CN	-1.873	"	(68)
C_6H_6	-	0.000 (def.)	-	
$[C_6H_6Mn(CO)_3][BF_4]$	CH_3CN	0.467	60	
$[C_7H_7Cr(CO)_3][BF_4]$	"	0.505	40	
$[C_7H_7Mo(CO)_3][BF_4]$	$(CH_3)_2CO$	0.775	60	
$K_2[C_8H_8]$	THF	1.15	40	(69)
$[(C_5H_5)_2Co][ClO_4]$	CH_3CN	1.235	60	
$[C_5H_5Fe(CO)_3][PF_6]$	"	1.275	40	
$C_6H_6Cr(CO)_3$	$(CH_3)_2CO$	1.67	40	
$Na[C_5H_5]$	CH_3CN	1.785	60	(68)
$C_7H_7V(CO)_3$	$CDCl_3$	1.89 2.10	60	(12)
$C_5H_5Mn(CO)_3$	$(CH_3)_2CO$	2.18	40	
$C_6H_6Cr(CO)_3$	Mesitylen	2.77	60	
$C_6H_6Cr(CO)_3$	C_6H_6	2.83	60	
$C_5H_5Mn(CO)_3$	"	3.03	60	
$(C_6H_6)_2Cr$	-	2.94	-	(70)
$(C_5H_5)_2Fe$	C_6H_6	3.18	40	
"	THF	3.200	60	(68)
$(C_5H_5)_2Ru$	"	2.805	60	(68)
$(C_5H_5)_2Os$	"	2.696	60	(68)

Ein Vergleich der δ -Werte ähnlicher Komplexe sollte somit die relativen Ladungs-Unterschiede der Ring-C-Atome aufzeigen. Aus diesen, für jeweils ein C-Atom gültigen Angaben lässt sich die relative Gesamtladung des Ringsystems durch das Produkt $\delta \cdot n$ ausdrücken:

Tab. 21 Zur relativen Ringladung in verschiedenen komplex gebundenen Ringsystemen

Substanz	δ	$\delta \cdot n$
$C_5H_5Mn(CO)_3$	2.18	1.080
$C_6H_6Cr(CO)_3$	1.67	1.002
$C_7H_7V(CO)_3$	1.89	1.324
$[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$	1.275	0.637
$[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$	0.467	0.280
$[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$	0.505	0.354

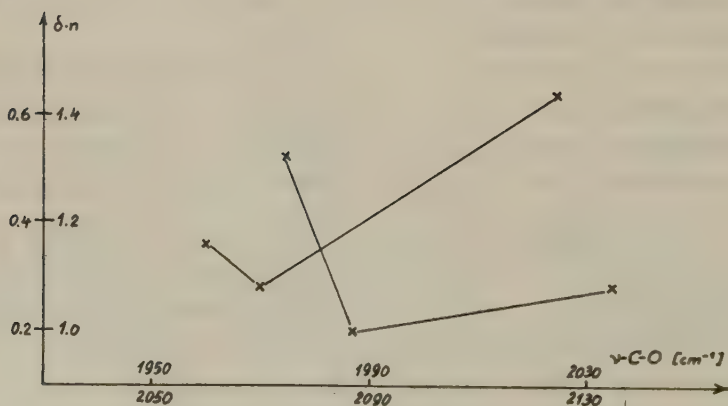


Abb. 6 Zusammenhang zwischen der relativen Ringladung $n \cdot \delta$ und der $\nu\text{-C-O}$ -Frequenz

Tab. 21 und Abb. 6 lassen erkennen, dass die Ringladung offenbar stets für $n = 6$ ein relatives Minimum besitzt. Unter der Voraussetzung, dass die betrachteten C_nH_n -Me-Bindungen annähernd gleich "fest" sind, sollte daher der Metall-Ring-Donor-Anteil bei $n = 6$ am grössten sein. In den Siebenring-Verbindungen ist umgekehrt ein besonders starker Metall-Ring-Rückbindungsanteil zu vermuten ⁺), so dass auch die positive Ladung des Kations $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$ eher über den gesamten Komplex verteilt als auf dem Ringsystem lokalisiert anzunehmen wäre.

Das ebenfalls beobachtete, unterschiedlich ausfallende Ladungsverhältnis von Fünfring- und Siebenring-Komplexen mag teilweise mit Lösungsmittel-Einflüssen zusammenhängen, die mit dem Ringsystem stark wechseln können.

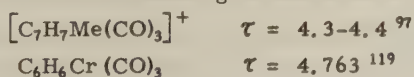
Während die oben diskutierte Bindungs-Vorstellung nicht unbedingt verlangt, dass die Ring-Metall-Bindung durch das Zusammentreten zweier definierter Partner zustandekommen muss, ist eine andere Betrachtungsweise gleichfalls denkbar, die von der folgenden Annahme ausgeht: Man ordnet jedem Komplex $C_nH_nMe(CO)_3$ ein freies, in Substanz fassbares, "HÜCKELsches" 6π -Ringsystem C_nH_n zu, das jeweils 6π -Elektronen enthält. Der Vergleich je zweier Verbindungspaare von gleicher Ionenladung sollte dann erkennen lassen, wie weit die Annahme einer "Verwandtschaft" zwischen dem freien und dem gebundenen Ringsystem sinnvoll erscheint:

Tab. 22 "Freie" und π -gebundene Ringsysteme

"Hückelscher Aromat"	δ	Metall-Komplex	δ	$\Delta\delta$
$[C_5H_5]^-Na^+$	1.785	$[C_5H_5Cr(CO)_3]^-Na^+$	-	-
C_6H_6	0.000	$C_6H_6Cr(CO)_3$	1.67	1.67
$[C_7H_7]^+[BF_4]^-$	-1.873	$[C_7H_7Cr(CO)_3]^+[BF_4]^-$	0.505	2.378

Der Tabelle lässt sich entnehmen, dass die chemische Verschiebung der Ringprotonen eines komplex gebundenen Ringes im Einklang mit Äusserungen von

⁺) Diese Auffassung wird durch Messergebnisse anderer Autoren gut gestützt:



PRATT und WILKINSON offenbar stets grösser ist als die des wahren oder fiktiven freien π -Systems. Wahrscheinlich ist nur ein geringer Teil dieser Erhöhung der Ausbildung von Rückbindungen zuzuschreiben. - Man erkennt ferner, dass der Zuwachs $\Delta\delta$ für $n = 7$ rund 0.7 p.p.m. grösser ist als für $n = 6$. Geht man daher von der Annahme aus, das Kation $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ sei am ehesten als eine Kombination des Tropylium-Ions und des neutralen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Bruchstückes zu verstehen, so zeigt auch dieser Befund, wie sehr gerade das C_7H_7 -System bei der Bildung des Komplexes seinen ursprünglichen Charakter als Elektronenmangel-Verbindung verliert.

Allerdings müssten für genauere Betrachtungen die denkbaren Hybridisierungs-Unterschiede der Ring-C-Atome mit berücksichtigt werden.

b) Unterschied zwischen Sandwich-Komplexen und Aromaten-metall-carbonylen

Das gleiche Ringsystem zeigt in Sandwich-Verbindungen stets eine grössere chemische Verschiebung als in Aromaten-metall-carbonylen. Der Gedanke liegt somit nahe, in allen Sandwich-Verbindungen eine schwächere Ring-Metall-Donor-Bindung, jedoch eine vergleichsweise stärkere oder ungeschwächte Rückbindung anzunehmen als in den entsprechenden Aromaten-metall-carbonylen. Diese Deutung steht in gutem Einklang mit der Erfahrung, dass Carbonyl-Gruppen in der Lage sind, das Zentralatom von überschüssiger negativer Ladung zu "befreien", so dass einem Zweitliganden die Ausbildung wirksamerer Donor-Bindungen möglich wird.

So ist z. B. die Verbindung $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ noch als genügend stabil bekannt, obwohl die N-Atome lediglich Donor-Bindungen ausbilden können, jedoch nicht mehr der Neutralkomplex $(\text{H}_3\text{N})_6\text{Cr}$. Auch anionische Übergangskomplexe bedürfen vor allem offenbar stabilisierender CO-Gruppen als Liganden.

c) Einfluss des Metallatoms

Bei Verbindungen, deren Zentralatome stets derselben Übergangsperiode entstammen, sollte der Einfluss des Zentralmetalls selbst annähernd zu vernachlässigen sein.

Grössere Unterschiede lässt die Variation des Zentralmetalls innerhalb einer Gruppe des Periodensystems erwarten, da die Neigung zur Komplexbildung erfahrungsgemäss mit steigender Periodenzahl zunimmt. - So haben FRAENKEL

u. Mitarb. ⁶⁸ bei den drei Verbindungen Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen eine in der gleichen Reihenfolge verlaufende Abnahme der δ -Werte gefunden. Auf der anderen Seite hat FRITZ ⁷¹ eine entsprechende Zunahme der Ring-Metall-Kraftkonstanten festgestellt. Aus dem bisher verwendeten Bindungsmodell folgt daher, dass die vom Fe zum Os hin wachsende Bindungsfestigkeit offenbar vorwiegend mit einer zunehmenden Ring-Metall-Donorbindung zusammenhängen, oder richtiger ausgedrückt, einer vergrößerten Akzeptorfähigkeit des Metallatoms entsprechen muss.

Im Fall der Siebenringverbindungen $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Me}(\text{CO})_3]^+$ beobachtet man hingegen beim Übergang vom Cr- zum Mo-Komplex eine Zunahme des δ -Werts und eine leichte Schwächung der Ring-Metall-Bindung. Die einfachste Deutung wäre die Annahme einer verringerten Donorbindung bei gleichbleibender Rückbindungs-Stärke für den Mo-Komplex. Für eine endgültige Aussage sind jedoch Untersuchungen an weiteren Beispielen erforderlich.

d) Einfluss positiver Ionenladungen in Kation-Komplexen

Der Übergang von Neutralkomplexen zu ihren isoelektronischen kationischen Homologen ist stets mit einem beachtlichen Absinken der chemischen Verschiebung verbunden. Es liegt sehr nahe, vor allem an eine Verminderung des Rückbindungs-Anteils zu denken. Die durchweg feststellbare, merklich geringere Stabilität der meisten Kation-Komplexe stimmt mit dieser Vermutung gut überein. Elektrostatisch liesse sich die Verminderung des Rückbindungs-Anteils durch eine grössere Elektronen-Affinität des - primär mit der Hauptladung versehenen - Metallatoms erklären.

Das gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wesentlich instabilere $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kation sollte somit einen Übergangstyp zwischen echten, durch starke Rückbindungen stabilisierten π -Komplexen und ebenfalls vorwiegend kovalent gebauten reinen Donor-Komplexen nach Art der zahlreichen Übergangsmetall-ammine darstellen. Eine zwar noch geringere, jedoch nicht zu vernachlässigende Rolle dürften in ionischen Komplexen auch elektrostatische Anziehungskräfte spielen.

e) Einfluss des Lösungsmittels

Während die meisten gebräuchlichen Lösungsmittel nur geringe Veränderungen der chemischen Verschiebung bewirken, kann der Übergang zu aromatischen Solvenzien zu überraschenden Ergebnissen führen. So unterscheidet sich der δ -Wert von in Aceton und Benzol vermessenem $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ um 1,16 p. p. m.

Da Benzol keineswegs "polarer" als Aceton sein kann, dürfte die erstaunliche Erhöhung der chemischen Verschiebung in Benzol eher auf einer spezifischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zweier π -Elektronen-Systeme beruhen, wie sie bereits für eine grosse Reihe von Aromaten-Paaren untersucht worden sind ⁷².

In dem hier vorliegenden Fall stellt das freie Benzol die π -Donor-Komponente, das koordinativ gebundene Benzol-Molekül die Akzeptor-Komponente des interaromatischen Komplexes dar. Der hohe δ -Wert des Protons am Akzeptor-Ring zeigt an, dass dessen Elektronendichte durch die Wechselwirkung mit dem π -Donor zugenommen hat. - In Einklang hiermit steht ein Anwachsen des Dipolmoments um ca. 0,6 D beim Übergang von Cyclohexan zu Benzol, entsprechend einer Verlagerung des positiven Ladungsschwerpunkts in Richtung auf das Donormolekül hin. Eine schwache Verschiebung der CO-Frequenz nach - erwartungsgemäss - längeren Wellen ist gleichfalls zu beobachten.

V. Zusammenhänge zwischen Bindungstheorie und experimentellen Ergebnissen

Im folgenden soll versucht werden, die Natur der Ring-Metall-Bindung in π -Kohlenwasserstoff-metall-carbonylen des Typs $C_nH_nMe(CO)_m$ ($n = 3-7$, $m = 2-4$) mit Hilfe der heute als brauchbar anerkannten Theorie und auf der Grundlage der bis heute vorliegenden - meist noch indirekten - experimentellen Hinweise zu verstehen.

1. Theoretische Vorbemerkungen

Während für mehr stereochemische Betrachtungen der Bindungsverhältnisse von Benzolkomplexen die "Methode der äquivalenten Orbitals" vorteilhafter zu sein scheint, hat sich für die Diskussion der koordinativen Bindung hinsichtlich ihres Ligand-Metall-Donor- und Metall-Ligand-Rückbindungsanteils die Theorie der Molekülbahnen (MO-Theorie) als besonders zweckmässig erwiesen. - Im Prinzip gelten für das Zustandekommen der Molekül-Orbitals von Ring-Metall-Bindungen dieselben Regeln wie im Fall der Metall-Kohlenoxid-Bindung (vgl. S. 4). Die Molekül-Orbitals des cyclischen Ligandensystems kombinieren mit Atom-Orbitals des Metalls von gleicher Symmetrie und möglichst vergleichbarer Energie. Im Unterschied zum CO-Molekül verfügen jedoch viele cyclische π -Elektronensysteme auch über "lockernde" Orbitals, die aus Symmetrie-Gründen nicht mit Zuständen des Metallatoms kombinieren können. -

Wie im Fall der CO-Komplexe hängt das resultierende Termschema des Komplexes hauptsächlich vom relativen Energie-Unterschied der Ring-Orbitals und der ihnen entsprechenden Metall-Orbitals ab, wodurch wieder die feinere "Struktur" der gesamten Ligand-Metall-Bindung bestimmt wird.

Abb. 7 zeigt ein für Ferrocen und analoge Verbindungen aufgestelltes Termdiagramm ⁷³:

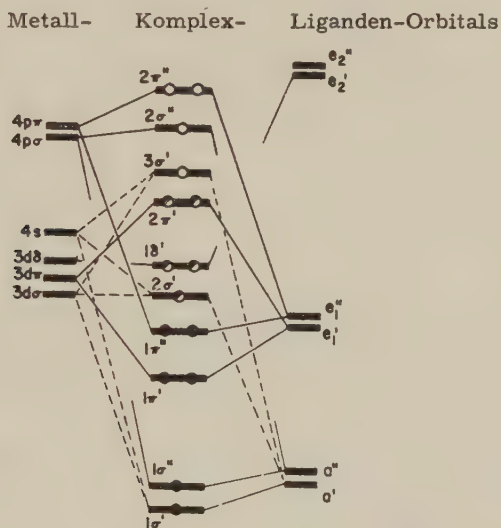


Abb. 7 Termdiagramm der Molekül-Orbitals von Ferrocen und verwandten Verbindungen

Die grösste Unsicherheit liegt heute immer noch in den meist nur unzureichend genau bekannten Energie-Differenzen der miteinander kombinierenden Metall- und Liganden-Orbitals.

Komplexe mit formal voll besetzter Edelgasschale des Metallatoms müssen in ihre Molekül-Orbitals insgesamt 18 gemeinsame Bindungselektronen aufnehmen. Für Abb. 7 bedeutet dies, dass hier - angefangen mit dem energieärmsten $1\sigma'$ -Niveau - sämtliche Orbitals einschliesslich der $1\delta'$ -Niveaus voll aufgefüllt werden.

Die einzelnen Beiträge, die die verschiedenen "bindenden" σ -, π - und δ -Molekül-Orbitals zur Gesamtbindung leisten, lassen sich wieder nach den folgenden zwei Einteilungsmöglichkeiten aufgliedern:

1. Einteilung nach dem energetischen Beitrag an der Gesamtbindung:

Dieser ist für jedes einzelne Molekül-Orbital um so grösser, je niedriger es im Vergleich zu den Niveaus liegt, aus denen es hervorgegangen ist. -

2. Einteilung nach dem jeweiligen Ligand-Metall-Donor- und Metall-Ligand-Rückbindungscharakter:

Je nachdem, ob die Elektronen, die ein Molekül-Orbital besetzen, überwiegend ursprünglich dem Ligandensystem oder dem Metallatom bzw. -Ion angehört haben, kann man qualitativ von einem stärker ausgeprägten Donor- oder Rückbindungscharakter der betrachteten Teilbindung sprechen. Hierzu ist allerdings stets eine genaue Übereinkunft über die geeignetsten Energiezustände der Ausgangspartner wie deren Oxydationsstufe oder π -Elektronenzahl erforderlich.

Die Aufteilung der rechten Spalte von Abb. 7 in a' - und a'' -, e_1' - und e_1'' -Orbitals usw. des Ligandensystems rührt daher, dass dieses Termschema für Sandwich-Verbindungen mit je zwei gleichen cyclischen Ligandensystemen aufgestellt worden ist. Für eine analoge Betrachtung von Aromaten-metall-carbonylen $C_nH_nMe(CO)_m$ gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten. In unserer Betrachtung soll für den Teil der C_nH_n -Me-Bindung weiterhin ein Molekülbahnen-Schema gelten, das dem in Abb. 7 noch recht ähnlich sieht und lediglich mit Rücksicht auf die veränderte Zahl der Ringliganden- und Komplex-Orbitals entsprechend verändert ist. Da sich ergeben hat, dass CO-Liganden eine ausserordentlich grosse Anpassungsfähigkeit an die Verhältnisse zeigen, die sie bei der Bindung an einen schon vorgebildet gedachten C_nH_n -Me-Torso "vorfinden", erscheint es gerechtfertigt, die sich für die Me-CO-Bindungen ergebenden Verhältnisse in einem eigenen Termschema darzustellen, wobei drei äquivalente CO-Gruppen annähernd wie ein zweiter Ring behandelt werden können ⁷⁴.

In den nächsten Abschnitten soll mittels der genannten beiden Einteilungsprinzipien der Einfluss des Ringsystems auf die Bindungsverhältnisse im Komplex innerhalb einer Reihe vergleichbarer Verbindungen von konstant gehaltener Gesamtladung untersucht werden, und im Anschluss daran umgekehrt der Einfluss des Ladungswechsels.

2. Der Einfluss des Ligandensystems auf die Ring-Metall-Bindung

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, bei der Behandlung von Aromaten-metall-Komplexen von ungeladenen Bindungspartnern auszugehen ⁷⁵. Da die energetische Lage der für die Bindung in Frage kommenden Metall-Orbitals

bei Metallen einer Übergangsperiode nicht wesentlich voneinander abweicht, dürften in erster Linie die Energien der einzelnen Ring-Orbitals verschiedener Ringe von besonderem Interesse sein. In den Tab. 23 und 24 sind die relativen, auf den nichthybridisierten 2p-Term des Kohlenstoffatoms bezogenen Energien dieser Orbitals, ausgedrückt als Vielfache des Resonanzintegrals β , angegeben:

Tab. 23 Vielfache des Resonanzintegrals β
für C_nH_n -Systeme (n = 5-7)

C_5H_5	C_6H_6	C_7H_7	
-1.62 ----	-1.0 -- --	-0.44 +- --	e_2
0.62 ++ +-	1.0 ++ ++	1.25 ++ ++	e_1
2.00 ++	2.0 ++	2.00 ++	a

Tab. 24 Vielfache des Resonanzintegrals β für Systeme
mit 3 u. 4 π -Elektronen

C_3H_3	C_3H_5	C_4H_4	C_4H_6	
			-1.62 --	
-1.0 +- --	-1.415 --	-1.0 ---	-0.62 --	
	0.0 +-	0.0 +- +-	0.62 ++	
2.0 ++	1.415 ++	2.0 ++	1.62 ++	

Angaben in Vielfachen des Resonanzintegrals $\beta = 17-20 \text{ kcal/Mol} \hat{=} 0.74-0.87 \text{ eV}$.
Jedes Kreuz entspricht schematisch einem π -Elektron.

Die Berechnung dieser Werte erfolgte nach dem sog. 2. Näherungsverfahren der Molekülbahnen-Theorie, das auf E. HÜCKEL zurückgeht ⁷⁶. Wie weit sich die in letzter Zeit von HARTMANN gegen dieses Verfahren geäußerte Kritik ⁷⁷ auf diese Daten auswirken könnte, lässt sich im Augenblick noch nicht exakt angeben ⁷⁸. Möglicherweise werden nur die jeweils energiereichsten Terme nach niedrigeren Energien verschoben werden müssen.

Zunächst seien die Daten der Tab. 23 miteinander verglichen:

Gemäss seiner π -Elektronenzahl nimmt summarisch gesehen der Donor-

Charakter des Ligandensystems von C_5H_5 über C_6H_6 nach C_7H_7 hin zu. Zugleich jedoch sinkt in der gleichen Richtung die Energie der mit e_1 und e_2 bezeichneten Ring-Orbitals ab, wobei sich die Energie der e_2 -Orbitals stets stärker als die der entsprechenden e_1 -Niveaus erniedrigt. Gemäss Abb. 7 bedeutet eine Energie-Erniedrigung des e_2 -Orbitals einen vergrösserten Energiegewinn des 1δ -Molekül-Orbitals: Die dieses Orbital besetzenden Elektronen verlieren schrittweise ihren Charakter als $3d\delta$ -Elektronen und gehen mehr und mehr in gemeinsame Bindungselektronen über, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit - statistisch gesehen - auf dem Ringsystem wächst. - Die 1π -Molekül-Orbitals sollten indessen vom Fünfring- zum Siebenring-Komplex hin eine - allerdings geringere - Schwächung ihres Energiegewinns erfahren. Dieser Effekt kann jedoch durch die wiederum in gleicher Richtung wachsende Gesamtzahl der Ring- π -Elektronen, die den Donorcharakter erhöht, kompensiert werden:

C_5H_5	C_6H_6	C_7H_7	Ringsystem
0.71	1.00	1.40	V_{el}

Das Verhältnis V_{el} : Ring- π -Elektronen/Bindungselektronen des Metall-atoms als Mass für die "summarische" Donorwirkung des Ringsystems

Schematisch gesehen spielen also nebeneinander drei verschiedene Effekte eine Rolle für die Aufteilung der Gesamtbindung nach Donor- und Rückbindungsanteilen:

1. Das Verhältnis V_{el} . Sein Anwachsen erhöht summarisch den Donorcharakter der Gesamtbindung.
2. Die Energiedifferenz $e_2 - 3d\delta$. Ihr Absinken erhöht den δ -Anteil an der Gesamtbindung, der nahezu vollständig der Metall-Ring-Rückbindung zuzuschreiben ist.
3. Die Energiedifferenz $3d\pi - e_1$. Ihr - für den vorliegenden Fall zu erwartendes - Anwachsen erniedrigt den Donorcharakter der 1π -Molekül-Orbitals. - Den bisherigen experimentellen Erfahrungen nach scheint der erste den dritten Effekt zu überwiegen.

Während in der C_5H_5 -Me-Bindung wegen der relativ hohen Energie des e_2 -Niveaus und einer noch vorhandenen Elektronenlücke im e_1 -Ausgangsniveau das 1π -Molekül-Orbital den Hauptteil der Rückbindung bestreiten dürfte, sollte der Rückbindungsanteil der C_7H_7 -Me-Bindung umgekehrt hauptsächlich durch das

1δ -Molekül-Orbital beigetragen werden. C_5H_5 -Komplexe liessen sich daher als "nahezu ideale" π -Komplexe bezeichnen, C_7H_7 -Komplexe hingegen vielleicht exakter als " π, δ -Komplexe". C_6H_6 -Komplexe nehmen eine Zwischenstellung ein, da der freie Ligand zwar nur noch über ein voll aufgefülltes e_1 -Niveau verfügt, das eine stärkere π -Donorbindung bedingen sollte, sein e_2 -Niveau aber offenbar noch nicht genügend erniedrigt ist, um eine ausgeprägte δ -Rückbindung ⁺⁾ entstehen zu lassen.

Alle in Tab. 24 angeführten Ligandensysteme verfügen noch nicht über die Möglichkeit, δ -Bindungen auszubilden. Ihr Rückbindungsanteil dürfte daher nahezu ausschliesslich in den π -Bindungen enthalten sein. Auffällig ist, dass miteinander vergleichbare Komplexe des Cyclobutadiens und Butadiens (vgl. S.14) auch sehr ähnliche chemische und spektroskopische Eigenschaften zeigen. Die durch verschiedene Symmetrie bedingten unterschiedlichen Termdiagramme der beiden Liganden führen demnach offenbar zu ähnlichen Bindungseigenschaften der Ligand-Metall-Bindung. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass sich möglicherweise auch bisher noch nicht dargestellte Komplexe des Cyclopropenyl-Liganden C_3H_3 ähnlich den schon in grosser Zahl bekannten Allyl-Komplexen verhalten könnten, so dass das Anfangsglied der Reihe $C_nH_nMe(CO)_3$, die Verbindung $C_3H_3Co(CO)_3$ als durchaus existenzfähig zu erwarten wäre.

3. Der Einfluss der Ladung eines Komplexes auf die Ring-Metall-Bindung

Wenn auch vorläufig noch nicht exakt begründbar, so erscheint es dennoch zweckmässig, gemäss der von EDGELL für reine Metallcarbonyle entworfenen Vorstellung ⁵ auch ionische Aromaten-metall-Komplexe nach der MO-Theorie formal aus einem anionischen oder kationischen Zentralmetall und einem stets ungeladenen Ligandensystem "aufzubauen".

a) Anionkomplexe: Nimmt ein Metallatom ein oder mehrere zusätzliche Elektronen auf, wobei es sich formal in ein Metall-Anion verwandelt, so erhöht sich die Energie aller für die Metall-Ligand-Bindung in Frage kommenden Metall-Orbitals. Gemäss Abb. 7 wird dadurch der $e_2-3d\delta$ -Abstand verringert, während

⁺⁾ Für den Fall der heute als gesichert anzunehmenden dreizähligen Symmetrie des an Cr komplex gebundenen C_6H_6 ⁷⁹ soll nach RUCH ⁸⁰ der Symmetrie-Unterschied zwischen e_1 - und e_2 -Ring-Orbitals aufgehoben sein, wodurch sich wahrscheinlich bessere Überlappungsmöglichkeiten mit $3d\pi$ -, $3d\delta$ - und $4p\pi$ -Funktionen des Metalls ergeben könnten. Der Unterschied zwischen δ - und π -Orbitals entfielen somit.

der $3d\pi-e_1$ -Abstand umgekehrt zunimmt. Grob gesprochen lässt sich in Analogie zu reinen Carbonyl-metallat-Komplexen sagen: Der Ring-Metall-Donoranteil (hier vom π -Typus) nimmt ab, der Metall-Ligand-Rückbindungsanteil (vom δ -Typus) hingegen zu. Innerhalb einer homologen Gruppe $[C_n H_n Me(CO)_3]^-$ sollten sich wieder, entsprechend den am Beispiel ungeladener Komplexe erläuterten Unterschieden infolge Variation des Ringsystems gewisse Abstufungen ergeben. Bisher sind allerdings nur Fünfring-Komplexe mit $Me = Cr, Mo, W$ und V bekannt, für die auch die relativ geringste Schwächung der Ring-Metall- π -Bindung zu erwarten ist.

b) Kationkomplexe: In Kationkomplexen liegen entgegengesetzte Bedingungen wie in Anionkomplexen vor. Elektronen-Entzug vom ungeladenen Metallatom bewirkt ein Absinken seiner Atom-Orbitals. Hiermit verbunden ist eine Schwächung der δ -Bindung und eine - von der jeweiligen Erniedrigung der $3d\pi$ -Niveaus abhängende - mehr oder weniger grosse Verstärkung der π -Bindung. Wie die in Abb. 7 wiedergegebenen relativen Lagen der Metall- und Ringniveaus zeigen, kann im Fall einer sehr starken Energie-Abnahme des $3d\pi$ -Orbitals auch wieder eine leichte Schwächung des resultierenden π -Molekül-Orbitals eintreten. - Insgesamt verschiebt sich also der Charakter der Ring-Metall-Bindung beim Übergang von ungeladenen zu kationischen Komplexen im Sinne einer Verstärkung der Ligand-Metall-Donorbindung analog den für reine Metallcarbonyle gegebenen Vorstellungen. Wie die Existenz stabiler kationischer $C_5H_5^-$, $C_6H_6^-$ und $C_7H_7^-$ -Komplexe zeigt, trägt zur Ausbildung einer "haltbaren" Ring-Metall-Bindung offenbar die π -Bindung stärker bei als die δ -Rückbindung. -

4. Zusammenhang zwischen experimentellen Befunden und der theoretisch abgeleiteten Bindungsvorstellung

In sehr guter Übereinstimmung mit der soeben entwickelten Bindungsvorstellung befinden sich vor allem die Ergebnisse der magnetischen Kernresonanzmessungen. Die bereits bei der Diskussion der "chemischen Verschiebung" verwendete Aufteilung des für die Verschiebung verantwortlichen Einflusses in Wirkungen der Donor- und Rückbindungsanteile erscheint damit als sinnvoll gerechtfertigt. Besonders bemerkenswert ist, dass die KMR-Werte von Protonen des komplex gebundenen Siebenringes tatsächlich stets auf eine höhere Elektronendichte des $C_7H_7^-$ als des C_6H_6 -Liganden hinweisen. Die von vielen Autoren bisher angenommene Vorstellung von Siebenring-Komplexen als "Tropylum-Komplexe" mit

einem pseudo-anionischen Metallatom dürfte daher nicht zutreffen. -

Der beobachtete grosse Unterschied der KMR-Werte des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kations gegenüber homologen Kation-Komplexen mit Sechs- und Siebenringliganden liesse sich damit deuten, dass infolge der von vornherein nur schwach ausgebildeten C_5H_5 -Me-Rückbindung vom δ -Typus auch beim Übergang vom Neutral- zum Kationkomplex keine wesentliche Schwächung dieser Bindung erfolgen kann. Sechs- und vor allem Siebenringkomplexe verfügen schon über erheblich grössere δ -Bindungsanteile, deren Schwächung zu einer stärkeren Verminderung der "chemischen Verschiebung" führen müsste.

Die vielfältigen Untersuchungen der ν -C-O-Frequenz lassen im wesentlichen die folgenden Aussagen zu:

a) Die auf S. 20 als praktisch erschienene Unterteilung der Komplexe des Typs $\text{C}_n\text{H}_n\text{Me}(\text{CO})_3$ in zwei engere Gruppen mit $n = 3-5$ und $6-7$ erscheint verständlich unter Berücksichtigung der drei teilweise einander entgegengerichteten Effekte, die letztlich das Verhältnis von Donor- und Rückbindungsanteil bestimmen. Die Ringgliederzahl $n = 5$ könnte insofern eine Abgrenzung andeuten, als einerseits nur zwischen $n = 3-5$ π -Molekül-Orbitals auch merkliche Rückbindungs-Funktionen einnehmen können, andererseits ab $n = 6$ erst eine ins Gewicht fallende Beteiligung von δ -Rückbindungen möglich wird. Die π -Bindung besitzt ab $n = 6$ nur noch eine reine Donorfunktion. Es ist ausserdem denkbar, dass die ν -C-O-Frequenz auf eine verstärkte Beteiligung von $3d\delta$ -Orbitals an der Metall-Ligand- δ -Bindung weniger empfindlich anspricht als auf Änderungen der $3d\pi$ - und $4p\pi$ -Elektronendichte auf dem Metallatom.

b) Wie sich vor allem an Derivaten des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ hat zeigen lassen, bewirkt die Substitution des C_6H_6 -Liganden durch verwandte, jedoch stärkere Elektronendonoren-Liganden wie Mesitylen, Hexamethylbenzol, N, N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin usw. stets eine Verstärkung der Ligand-Metall-Donorbindung vom π -Typus. Auch diese experimentelle Erfahrung lässt sich mit Hilfe des Term-schemas von Abb. 7 verständlich machen: Wie aus der bekannten Verschiebung der langwelligsten UV-Absorption sowie der Ionisierungsenergie der freien Aromaten hervorgeht, muss eine zunehmende Substitution von H-Atomen des C_6H_6 durch "elektronenliefernde" Gruppen eine Energie-Zunahme der Molekül-Orbitals des Liganden bewirken. Während sich deshalb die Energiedifferenz $3d\pi - e_1$ verringert, wird der Abstand $e_2 - 3d\delta$ vergrössert. Die Übereinstimmung dieser

theoretischen Forderungen mit den experimentell nachprüfbaren Verhältnissen kann zugleich als eine Bestätigung der Darstellungsweise von Abb. 7 gelten, worin das e_1 -Niveau von vornherein als energieärmer als der $3d\pi$ -Term angenommen worden ist. - Da sich nach den Ausführungen auf S. 10 auch Anzeichen für ein sehr ähnliches Verhalten von Verbindungen der Fünfring-Reihe $C_5H_5Mn(CO)_3$ ergeben haben, ist zu vermuten, dass auch in diesem Fall die Differenz $3d\pi - e_1$ noch einen positiven Wert besitzt. Es ist zu hoffen, dass die genaue Diskussion eines umfangreicheren Materials an Substanzen und Messdaten bald weitere Schlüsse auf die relative Lage der Atom- und Liganden-Orbitals sowie der resultierenden Molekül-Orbitals des Komplexes gestattet.

c) Weitere wichtige Hinweise auf die Sonderstellung, die Benzol-Komplexe wegen ihrer relativ stark ausgeprägten Ring-Metall-Donorbindung und des offenbar nur schwachen δ -Rückbindungsanteils einnehmen, vermitteln neben den Aussagen von Dipolmoments-Messungen die auf S. 25 diskutierten spektroskopischen Befunde. Danach ist die π -Donorwirkung eines C_6H_6 -Liganden grössenordnungsmässig mit der dreier Äthylen-Liganden vergleichbar. Eine andere Vergleichsmöglichkeit bietet Tab. 11, nach der eine Doppelbindung des C_6H_6 -Liganden ungefähr dasselbe Verhältnis von Donor- zu Rückbindungsvermögen wie ein $P(C_6H_5)_2Cl$ -Ligand besitzen sollte.

d) Der wahrscheinlichste Grund für den auf S. 16 aufgezeigten, unterschiedlichen ν -C-O-Frequenzgang beim Übergang von C_5H_5 - und C_6H_6 -Liganden zu deren Derivaten mit gestörter Ring-Konjugation liesse sich nun auch etwas schärfer fassen: Derivate des C_6H_6 bilden in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden eine schwächere π -Donorbindung aus, vermutlich infolge Aufspaltung des e_1 -Niveaus aus Symmetriegründen. Derivate des C_5H_5 , deren e_1 -Orbitals ebenfalls aufgespalten sein dürften, zeigen insgesamt eine Verminderung des Rückbindungsanteils ihrer π -Bindung. Betrachtet man den Entstehungsweg etwa des $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ -Kations aus $C_6H_5Fe(CO)_3$ (vgl. S. 63), so erkennt man, dass formal zwei Bindungselektronen des Kation-Komplexes aus dem Fe-Atom der Ausgangsverbindung stammen müssen. Man kann daher auch sagen, dieser Elektronenübergang ist in Wirklichkeit nur sehr unvollständig in Richtung auf den Ringliganden hin vollzogen worden.

Ausser einer Veränderung der ν -C-O-Frequenz im Fall von Carbonyl-Komplexen sollte sich die Ausbildung von Metall-Ligand-Rückbindungen, d. h. eine jede

Beanspruchung von "lockernden" Elektronenbahnen des Liganden, stets auch durch eine Schwächung von Bindungen innerhalb des Liganden bemerkbar machen. Diese Forderung ist für CO und offenkettige organische Liganden wie C_2H_2 , C_2H_4 , C_4H_6 usw. gut erfüllt und an einem entsprechenden Absinken der C-O- bzw. C-C-Schwingungsfrequenzen deutlich erkennbar. Komplexe mit cyclischen Ligandensystemen zeigen hingegen eine vergleichsweise geringere Verringerung ihrer C-C-Ringschwingungs-Frequenz gegenüber der Frequenz eines passend gewählten freien Ringsystems. Da die Wahl eines solchen Vergleichssystems im Fall des C_5H_5 - und C_7H_7 -Liganden Schwierigkeiten macht, ist in die folgende Gegenüberstellung der durchschnittlichen Frequenzerniedrigung verschiedener Ligandensysteme nur der $\Delta\nu$ -Wert von C_6H_6 mit aufgenommen:

Tab. 25 Durchschnittliche Erniedrigung der C-O- bzw. C-C-Valenzschwingung bei Bildung eines π -Komplexes

Ligand	CO	C_2H_2	C_2H_4	C_4H_4	C_6H_6	C_5H_5	C_7H_7
"frei"	2169	2100	1623	1596	1485	-	-
gebunden					1431	1421	1430
$\Delta\nu$	0-400	200	120	132	54		

Die auffallend geringe Frequenzerniedrigung der C-C-Ringschwingung des C_6H_6 liesse sich damit erklären, dass man sich die C_nH_n -Me-Gruppierung als n-seitige Pyramide vorstellt, die stets nur gekoppelte Schwingungen ausführen kann. Dabei könnte die in gleichmässige Me-C-Bindungsanteile zerlegt gedachte Ring-Metall-Bindung verschiedene Schwingungen innerhalb der Pyramiden-Grundfläche behindern und damit deren Frequenz heraufsetzen. - Zu berücksichtigen ist ferner, dass nach Tab. 23 die Energie der e_2 -Niveaus mit zunehmender Ringgrösse sinkt, wodurch die "lockernde" Wirkung auch zurückgehen sollte.

Zu erwähnen ist schliesslich, dass die genaue Kenntnis der Kraftkonstanten der Metall-Ring-Schwingungen bedeutsam für weitere Aussagen über die Metall-Ring-Bindung sein dürfte, da sie im Gegensatz zu den Ergebnissen der KMR- und ν -C-O-Messungen über die Summe von Donor- und Rückbindungsanteil Auskunft geben sollten. Bis auf Kraftkonstanten einiger Sandwich-Verbindungen ^{71,81}

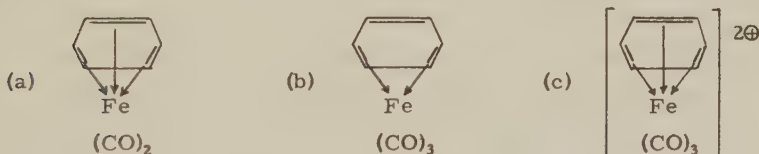
und Metallcarbonyle (vgl. S. 32) sind auf diesem Gebiet noch keine weiteren Ergebnisse bekannt geworden. Nach neuesten Ergebnissen von FRITZ^{79c)} scheint jedoch die C_6H_6 -Cr-Bindung in $C_6H_6Cr(CO)_3$ insgesamt schwächer als in $(C_6H_6)_2Cr$ zu sein. Dieser noch vereinzelt dastehende Befund entspricht der Erwartung auf Grund der bekannten Benzol-Chrom-Abstände, so dass man vermuten kann, dass eine reinere Donorbindung eine schwächere Gesamtbindung abgibt als eine mit mehr Rückbindungsanteilen versehene Gesamtbindung.

C. Präparative Untersuchungen

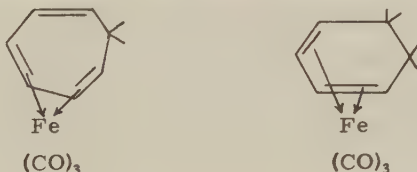
I. Synthesen durch Hydridion-Abspaltung von Metall- π -Komplex

1. Vorbemerkungen

Als eindeutige Benzol-eisen-Komplexe vom Sandwich-Typ sind bis heute die beiden komplexen Kationen $[(C_6H_6)_2Fe]^{2+}$ ⁸² und $[C_6H_6FeC_5H_5]^+$ ⁸³ bekanntgeworden, während Vertreter des gemischten Benzol-eisen-carbonyl-Typs bisher noch nicht beschrieben wurden. Prinzipiell denkbar wären indessen die folgenden drei Kombinationsmöglichkeiten von C_6H_6 und CO mit Fe:



Wie eine grosse Zahl an Versuchen ergeben hat⁸⁴, scheinen jedoch Benzol wie auch der "stärkere" Komplexpartner Mesitylen nicht in der Lage zu sein, mit $Fe(CO)_5$ Verbindungen des Typs (a) zu bilden, was entsprechend der Darstellung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ aus C_6H_6 und $Cr(CO)_6$ zu erwarten gewesen wäre. Ebenso hat sich das Reaktionsprodukt aus Cycloheptatrien und $Fe(CO)_5$ ⁸⁵ nicht als $C_7H_8Fe(CO)_2$ erwiesen, sondern als $C_7H_8Fe(CO)_3$ ^{21,86}. Eine der CH_2 -Gruppe benachbarte Doppelbindung bleibt koordinativ unbeanspruch, indem das C_7H_8 -Mole-



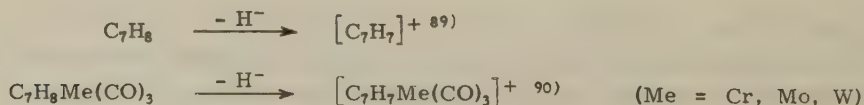
kül gleich einem cyclischen 1,3-Dien in den Komplex eintritt. Ergebnisse einer kürzlich an Butadien-eisen-tricarbonyl durchgeführten Röntgen-Strukturanalyse⁸⁷ zeigen deutlich, dass vor allem offenbar sterische Gründe eine Rolle bei der Bevorzugung des Dien-eisen-tricarbonyl-Typs spielen. Man sollte daher erwarten,

dass möglicherweise unter geeigneten, milden Reaktionsbedingungen der Benzol-Komplex (b) erhältlich sein könnte, in dem Benzol die Funktion eines 1,3-Diens ausübt. Da jedoch das Benzol-Molekül bei der hier vorgeschlagenen Art der Bindung sowohl seine ursprüngliche Mesomerie-Stabilisierung verlieren als auch eine nur unvollständige Stabilisierung durch die koordinative Ring-Metall-Bindung zurückgewinnen dürfte, lässt sich insgesamt schwer abschätzen, ob ein derartiges Benzol-eisen-tricarbonyl unter Normalbedingungen überhaupt noch existenzfähig sein kann. - Der dritte Typ (c) weist der Struktur nach Ähnlichkeit mit dem Kation-Komplex $[(C_6H_6)_2Fe]^{2+}$ auf. Allerdings ist bis heute noch kein doppelt positiv geladener Kation-Komplex bekannt, der auch nur zum Teil CO-Gruppen trägt. Unter der Annahme eines nicht allzu unterschiedlichen Charakters der koordinativen C_6H_6 -Metall- und CO-Metall-Bindung sollte Typ (c) noch eine hinreichende Beständigkeit besitzen.

2. Das Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation

Als Ausgangsverbindung zur möglichen Darstellung von Verbindungen des Typs (b) und (c) erschien Cyclohexadien-eisen-tricarbonyl⁸⁸ als besonders aussichtsreich, weil hier die $Fe(CO)_3$ -Gruppierung bereits mit einem C_6 -Ringskelett verbunden vorliegt. Von vornherein liess sich ebenfalls erwarten, dass mit Rücksicht auf die vermutlich geringe Stabilität der denkbaren Produkte lediglich solche Reaktionen in Betracht kommen konnten, die unter hinreichend milden Bedingungen schon zu einer Ablösung von H-Atomen vom Komplex führen würden.

Prinzipiell am geeignetsten erschien hierzu das von DAUBEN⁸⁹ entwickelte Verfahren der Hydridion-Abspaltung mittels Triphenylmethyl (= TPM)-tetrafluoborat bzw. anderer Salze dieses starken Hydridion-Akzeptors. Neben der mannigfachen Anwendung der Methode auf rein organische Verbindungen konnte gleichfalls DAUBEN 1958 zeigen, dass ähnlich der Bildung des Tropylium-Kations aus Cycloheptatrien auch dem koordinativ an Cr, Mo oder W gebundenen C_7H_8 unter Erhaltung der Ring-Metall-Bindung ein Hydrid-Ion entzogen werden kann:



Die Behandlung von Cyclohexadien-eisen-tricarbonyl mit TPM-fluoborat bei Raumtemperatur führte wie die von DAUBEN beschriebene Umsetzung mit Cycloheptatrien-Komplexen gleichfalls zu einem komplexen Salz. Das C:H-Verhältnis der schon nahezu analysenrein ausfallenden Substanz ergab, dass die Reaktion noch nicht zu einer der erhofften C_6H_6 -Verbindungen geführt haben konnte. Vielmehr handelte es sich auf Grund der Totalanalyse um ein Salz der Zusammensetzung $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$.

3. Eigenschaften und Struktur von $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$

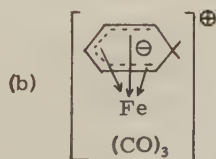
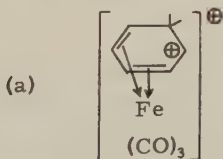
Das komplexe Salz fällt nach dem Auswaschen mit Methylenchlorid, Äther, Cyclohexan und n-Pentan in Form feiner, gelber, völlig luftstabiler Kristalle an. Löslich ist die Verbindung nur in stark polaren organischen Solvenzien wie Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid u. a. Weiterhin löst sie sich gut in Wasser. Die wässrige Lösung, aus der das $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ -Kation z. B. als Perchlorat, Hexafluorophosphat oder Tetraphenylborat fällbar ist, lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, tagelang aufbewahren. Für das Vorliegen eines komplexen Carbonyl-Kations spricht auch die hohe Frequenz der drei $\nu-C-O$ -Banden (Tab. 10). Thermische Zersetzung tritt ab $190^\circ C$ ein. Magnetische Messungen ergaben Diamagnetismus:

$$\chi_{2930K} = -6.88 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{T=\infty} = -764 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

so dass formal eine aufgefüllte Krypton-Schale des Fe-Atoms im Kation vorliegen dürfte.

Als Strukturvorschläge kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:



Ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht weniger in der unterschiedlichen Verteilung der freien positiven Ionenladung, als in der

Zahl der formal zwischen Ring und Metallatom denkbaren Bindungen. Struktur (a) ist dabei nur als eine der möglichen Grenzstrukturen für den Fall aufzufassen, dass der Ring den überwiegenden Teil der Ladung trägt. Den experimentellen Befunden dürfte insgesamt Struktur (b) besser gerecht werden als (a): Die hohe ν -C-O-Frequenz lässt sich gemäss den in Teil B I gegebenen Ausführungen nur unter der Annahme einer zumindest auf alle Liganden gleichmässig verteilten, wenn nicht zum grössten Teil noch auf dem Metallatom lokalisierten positiven Ladung verstehen. Ferner enthält die zu gleicher Zeit wie das $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kation von WILKINSON dargestellte Verbindung $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ ²⁰ mit Sicherheit ein dem C_5H_5 -Liganden sehr ähnliches, mit dem C_6H_7 -Liganden des diskutierten Kations identisches Ligandensystem. Man kann sich das C_6H_7 -System folglich aus dem regelmässigen Fünfring hervorgegangen denken, indem eine CH_2 -Gruppe zwischen zwei ursprünglich gleichwertige Ring-C-Atome getreten ist. Tab. 26 zeigt die grosse Ähnlichkeit der IR-Spektren beider C_6H_7 -Komplexe. - Eine dritte Stütze der gegebenen Deutung ist die kürzlich sichergestellte Existenz des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ⁵³ das als der symmetrischere Grundkörper des $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Ions gelten darf.

4. Reaktionen des $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kations

Die wichtigsten Reaktionen, die das Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation einzugehen vermag, beruhen auf seiner Neigung, durch Addition nucleophiler, anionischer Partner R^- -Komplexe des ungeladenen, substituierten Cyclohexadien-eisen-tricarbonyls zurückzubilden:



- 1) Mit Natriumboranat $\text{Na}[\text{BH}_4]$ entsteht in wässriger Lösung oder ätherischer Suspension Cyclohexadien-eisen-tricarbonyl zurück.
- 2) Bei der Umsetzung mit NaCN in wässriger Lösung erhält man in guter Ausbeute Cyan-cyclohexadien-eisen-tricarbonyl $\text{C}_6\text{H}_7\text{CNFe}(\text{CO})_3$. Die Verbindung ist von hellgelber Farbe, nahezu in allen organischen Solvenzien leicht löslich und unzersetzt im Hochvakuum destillierbar. Der Schmelzpunkt liegt bei 45°C . Das IR-Spektrum erweist sich, abgesehen von einer mittelstarken ν -C-N-Absorption bei $2230/\text{cm}$ dem der Stammsubstanz $\text{C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$ als sehr ähnlich. Das Auftreten dreier C-O-Banden deutet auf die Anwesenheit dreier CO-Gruppen hin.

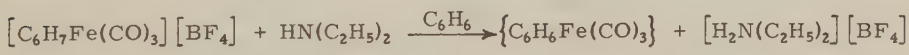
Die Behandlung von $C_6H_7CNFe(CO)_3$ mit TPM-fluoborat führt ausschliesslich zu einer Abspaltung von CN^- , wobei in glatter Reaktion das Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation zurückgebildet wird. - In ätherischer Suspension reagiert NaCN mit $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$ nicht.

3) Mit Halogenid-Ionen, die schwächer nucleophil als H^- und CN^- wirken, lässt sich in wässriger Lösung keinerlei Reaktion beobachten. - Rührt man hingegen unter Luftabschluss eine Suspension von $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$ und Alkali-halogeniden in absolutem Tetrahydrofuran, so tritt allmählich Gasentwicklung und Dunkelfärbung der anfangs farblosen flüssigen Phase ein. Nach 2-3 Stunden liessen sich in dem Reaktionsgemisch Cyclohexadien-eisen-tricarbonyl und wasserlösliche Fe(II)-Halogenide nachweisen. Offenbar handelt es sich bei der Umsetzung um eine Art Disproportionierung des $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ -Kations:



Freies Jod tritt nicht auf.

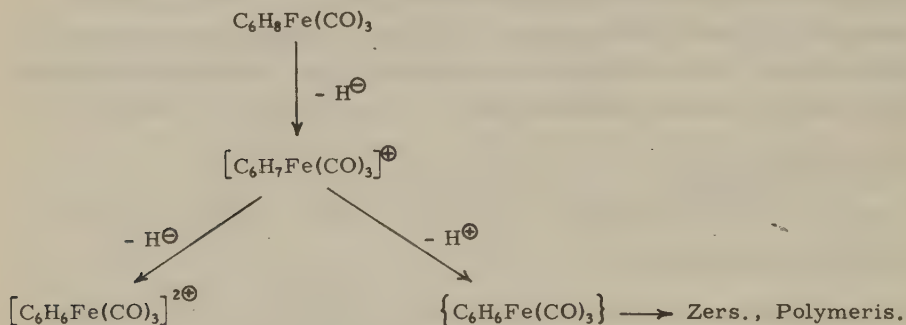
4) Beim Hinzufügen einer benzolischen Diäthylamin-Lösung zu einer benzolischen Suspension von $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$ trat schon bei Raumtemperatur Reaktion ein. Die flüssige Phase färbte sich gelb, während an die Stelle des zuvor ungelösten, gelben Komplexsalzes ein weisser, flockiger Niederschlag trat, der sich im wesentlichen als Diäthylammonium-tetrafluoborat erwies. Wie die Aufarbeitung des in Lösung gegangenen, gelben Komplexes zeigte, scheint jedoch die theoretisch mögliche Bildung von Benzol-eisen-tricarbonyl um- oder übergegangen worden zu sein:



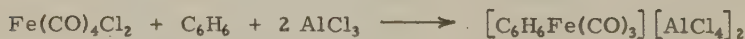
Es blieb ein viskoses gelbes Öl zurück, das sich bisher durch kein übliches Reinigungsverfahren von einer farblosen organischen Beimengung trennen liess. Der Siedepunkt des Gemisches beträgt im Hochvakuum ca. $100^\circ C$. Im IR-Spektrum finden sich für eine $Fe(CO)_3$ -Gruppe charakteristische $\nu-C-O$ -Banden, jedoch keinerlei Anzeichen für einen komplex gebundenen Benzolring. Der sehr grosse Bandenreichtum des Spektrums spricht gleichfalls für das Vorliegen eines Gemisches. Bemerkenswerterweise enthält das gelbe Öl keinen Stickstoff.

Es ist denkbar, dass sich gemäss der oben formulierten Reaktionsgleichung primär zwar $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ gebildet haben mag, jedoch bei Raumtemperatur zugleich teils Zersetzung, teils eine Aggregation in höherpolymere Gebilde erleidet. Möglicherweise würde die Umsetzung bei tieferen Temperaturen günstigere Ergebnisse liefern.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die Einwirkung des TPM-Kations auf $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ führt lediglich zur Abspaltung eines Hydridions aus einer der zwei verfügbaren Methylengruppen. Eine spontane, anschliessende Abtrennung eines



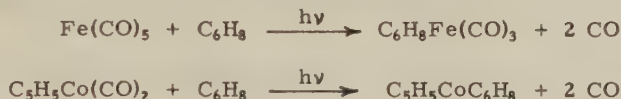
weiteren Hydridions unterbleibt ebenso wie eine gleichfalls denkbare, gelegentlich in der organischen Chemie beobachtete, unmittelbar folgende Ablösung eines Protons ⁹¹. - Denkbar ist, dass sich das Primärprodukt $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^\oplus$ infolge der Schwerlöslichkeit des Tetrafluorborats in dem als Reaktionsmedium verwendeten Methylenchlorid einer Folgereaktion entzieht. Die Variation des Reaktionsmediums könnte daher vielleicht ebenso weiterführen wie die Anwendung einer modifizierten FISCHER-HAFNER-Synthese:



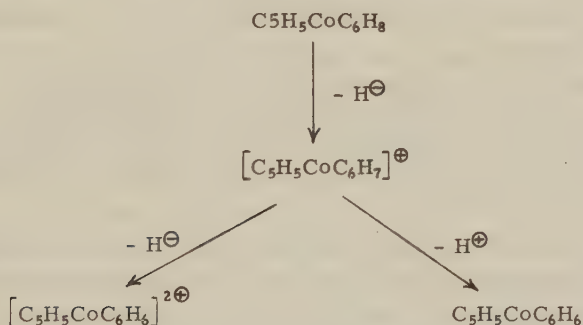
Hinsichtlich der Möglichkeit einer anschliessenden Proton-Abspaltung lässt sich sagen, dass eine solche zwar prinzipiell mit Stickstoffbasen durchführbar ist, jedoch erwartungsgemäss ein nur wenig stabiles Primärprodukt ergibt.

5. Hydridion-Abspaltung von $C_5H_5CoC_6H_8$

Formal isoelektronisch mit Cyvlohexadien-eisen-tricarbonyl $C_6H_8Fe(CO)_3$ ist Cyclopentadienyl-kobalt-cyclohexadien $C_5H_5CoC_6H_8$ ^{40a}. Die analoge Darstellung beider Verbindungen lässt darauf schliessen, dass Cyclohexadien beide Male als 1, 3-Dien komplex gebunden vorliegt:



Die Anwesenheit zweier Methylengruppen am komplex gebundenen Sechsring sollte Hydridion-Abspaltungen von $C_5H_5CoC_6H_8$ erlauben, für die sich gemäss dem folgenden Schema wieder verschiedene Reaktionswege denken lassen:



Die analog der Darstellung des Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kations durchgeführte Umsetzung von $C_6H_8CoC_5H_5$ mit TPM-fluorborat führte zu einem gelben, luftstabilen und wasserlöslichen Salz, von dem jedoch wegen unzureichender Reinigungsmethoden keine sinnvolle Analyse gemacht werden konnte. Erst das durch Fällen mit Ammonium-hexafluorophosphat aus wässriger Lösung erhältliche Hexafluorophosphat des komplexen Kations liess sich befriedigend reinigen und der Totalanalyse unterwerfen. - Wie vor allem schon das über-raschend grosse Verhältnis von Anion- zu Kation-Elementen zeigte, konnte es sich nur um ein Salz mit mehrfach positiv geladenem Kation handeln. Die ge-naue Diskussion der Analysendaten ergab schliesslich die Bruttozusammensetzung $[C_5H_5CoC_6H_6][PF_6]_2$.

Eigenschaften: Der Vergleich der IR-Spektren des Tetrafluorborat- und des Hexafluorophosphat-Salzes zeigt, dass in beiden Verbindungen auch das gleiche komplexe Kation vorliegen muss. Das Gesamtspektrum ist wesentlich einfacher als das der Ausgangsverbindung, woraus auf einen recht regelmässigen Bau des Kations zu schliessen ist. Charakteristische Banden finden sich bei: 3086 (ν -C-H), 1463 sh, 1449, 1419 (C-C-Ring-Schw.), sowie 478 und 435/cm (Metall-Ring-Schw.) Bemerkenswerterweise fehlt eine starke Absorption im δ -C-H-Schwingungsbereich.

$[C_5H_5CoC_6H_6][BF_4]_2$ ist in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich, jedoch nach 1-2 Stunden schon vollständig zersetzt. Das Kation lässt sich mit Hexafluorophosphat, Tetraphenylborat oder Reineckeat quantitativ ausfällen. In Aceton löst sich das Tetrafluorborat nur sehr wenig, in Acetonitril lediglich unter Bildung eines dunkelroten, schwerlöslichen Additionsprodukts, das bereits im Vakuum bei Raumtemperatur wieder zerfällt. - Das ebenfalls gelbe Hexafluorophosphat zeigt eine erheblich grössere Stabilität gegenüber polaren Solvenzien und ist vor allem in Aceton leicht löslich.

Bei der Umsetzung von Salzen des komplexen Kations mit NaCN oder $Na[BH_4]$ in wässriger oder ätherischer Lösung tritt keine definierte Addition des nucleophilen Partners ein, sondern lediglich rasche Zerstörung des Komplexes unter Bildung schwarzer Suspensionen.

Diskussion: Die Ergebnisse der Totalanalyse und des IR-Spektrums beweisen eindeutig, dass es sich bei dem Kation um einen bisher noch nicht beschriebenen Cyclopentadienyl-kobalt-benzol-Komplex handelt, der wie Ferrocen oder Dibenzol-chrom einen sandwich-artigen Bau mit parallel zueinander gelagertem Fünf- und Sechsring besitzt. Damit ist die Verbindung als ein weiteres Glied in der Reihe der schon bekannten, homologen Komplexe $C_5H_5CrC_6H_6$ ⁹², $C_5H_5MnC_6H_6$ ⁹³ und $[C_5H_5FeC_6H_6]^+$ ⁸³ anzusehen. Zugleich stellt das $[C_5H_5CoC_6H_6]^{2+}$ Kation neben $[(C_6H_6)_2Co]^{3+}$ ⁹⁴, $[(C_6H_6)_3Co_3(CO)_2]^+$ ⁹⁵ und $[Co(C_6(CH_3)_6)_2]^+$ ⁹⁶ den vierten bis heute beschriebenen Kobalt-Komplex mit Benzol oder dessen Homologen dar.

Im Gegensatz zu $C_6H_6Fe(CO)_3$ verliert $C_5H_5CoC_6H_6$ bei der Behandlung mit TPM-fluorborat in CH_2Cl_2 in einem Zuge zwei Hydridionen. Es ist anzunehmen, dass die doppelte Hydridionabspaltung, die bisher kein Vorbild in der organischen Chemie besitzt ⁹⁷, allein durch die bevorzugte Struktur des entstehenden Metallaromaten-Komplexes ermöglicht wird. Der Schluss liegt nahe, dass das sicher als Zwischenstufe durchlaufene Cyclopentadienyl-kobalt-cyclohexadienyl-Kation

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_7]^+$ nur deshalb ein weiteres Hydridion abgibt, weil beim Übergang in das regelmässiger gebaute $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_6]^{2+}$ -Ion ein energetisch noch günstigerer Zustand hergestellt wird. - Aus dieser Sicht heraus erscheint einmal die noch nicht gelungene doppelte Hydridion-Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ zu $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3]^{2+}$ möglich, während andererseits eine Darstellung der Sandwich-Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_7\text{FeC}_6\text{H}_6]^+$ oder $(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{Fe}$ durch nucleophile Addition eines oder zweier Hydridionen an $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Fe}]^{2+}$ fraglicher wird. +)

6. Hydridion-Abspaltung von weiteren C_6H_8 -Komplexen

Weitere Komplexe, die mit einiger Sicherheit das Cyclohexadien-System als koordinativ zweibindigen Liganden enthalten, sind Cyclopentadienyl-vanadin-cyclohexadien-dicarbonyl $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_6\text{H}_8(\text{CO})_2$ ^{41a}, Cyclohexadien-kobalt-dicarbonyl $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ ⁴⁰ und Di-cyclohexadien-molybdän-dicarbonyl $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ ⁴². - Während die beiden ersten Verbindungen eindeutig keine Reaktion mit TPM-fluorborat zeigen, hat der Mo-Komplex bisher noch nicht in ausreichenden Mengen für eine exakte Untersuchung zur Verfügung gestanden.

Wegen der noch ungeklärten Struktur des paramagnetischen $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ erscheint es verfrüht, Überlegungen hinsichtlich des Ausbleibens einer Reaktion mit TPM-fluorborat anzustellen. Hingegen lässt sich die Reaktionsträgheit des Vanadin-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_6\text{H}_8(\text{CO})_2$ damit erklären, dass der Verlust eines Hydridions ohne weitere Veränderungen zu einem Kation-Komplex mit formal 8fach koordiniertem V(III) führen müsste, einer voraussichtlich wenig begünstigten Kombination. So ist auch der einzige bisher bekannte, vergleichbare isoelektronische Komplex Di-cyclopentadienyl-titan(II)-dicarbonyl $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ⁴³ bemerkenswert instabil.

Aussichtsreich erscheint jedoch die Behandlung von $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ mit TPM-fluorborat. Als wahrscheinlichste Produkte wären die Kationen $[\text{C}_6\text{H}_7\text{MoC}_6\text{H}_8(\text{CO})_2]^+$ oder $[\text{C}_6\text{H}_6\text{MoC}_6\text{H}_8(\text{CO})_2]^{2+}$ zu erwarten, da Komplexe mit gleichfalls formal 7fach koordiniertem Mo(II) bereits in grosser Zahl und als sehr stabil bekannt sind.

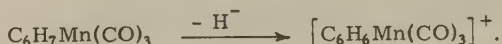
+) Anmerkung b. d. Korrektur. Vor kurzer Zeit sind die beiden Hydridanlagerungen gelungen ¹¹⁷:



7. Hydridion-Abspaltung von Cyclohexadienyl-mangan-tricarbonyl

Wie schon die spontan verlaufende, doppelte Hydridion-Abspaltung von $C_5H_5CoC_6H_8$ erkennen lässt, stellt auch das Cyclohexadienyl-System einen sechsgliedrigen Liganden dar, der infolge einer noch vorhandenen CH_2 -Gruppe in der Lage ist, eine H^- -Abspaltung einzugehen.

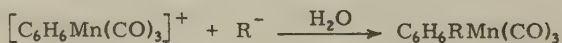
So führte die Behandlung von $C_6H_7Mn(CO)_3$ erwartungsgemäss in nahezu 100proz. Ausbeute zum Benzol-mangan-tricarbonyl-Kation $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$



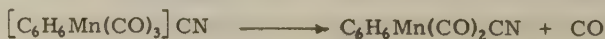
Sie stellt zugleich eine neue, elegantere Methode dar, um zu Verbindungen dieses Typs zu gelangen, als die erstmals 1958 mittels einer modifizierten FISCHER-HAFNER-Synthese gelungene Darstellung des Mesitylen-mangan-tricarbonyl-Kations^{83,93}. Vermutlich reichen hier zur H^- -Abspaltung bereits starke BRÖNSTEDT-Säuren aus, so dass das von WILKINSON bei der Behandlung von $C_6H_7Mn(CO)_3$ mit Säuren erhaltene, nicht näher charakterisierte²⁰ Kation mit $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ identisch gewesen sein dürfte.

Eigenschaften: Benzol-mangan-tricarbonyl-tetrafluoborat ist feinkristallin, von hellgelber Farbe, völlig luftstabil und thermisch bis 220°C beständig. Aus der lange haltbaren, gelben, wässrigen Lösung lässt sich das Kation mit Perchlorat, Hexafluorophosphat oder Tetraphenylborat ausfällen. Alle Salze lösen sich gut in Aceton oder Acetonitril. - Das IR-Spektrum besitzt naturgemäss grosse Ähnlichkeit mit dem von Benzol-chrom-tricarbonyl. Hinsichtlich der einzelnen Absorptionen vgl. Tab. 26.

Stark nucleophile Anionen werden in wässriger Lösung augenblicklich am Sechsering addiert:



wobei wieder Derivate des Cyclohexadienyl-mangan-tricarbonyls entstehen. So bildet sich mit $Na[BH_4]$ der Grundkörper $C_6H_7Mn(CO)_3$ zurück²⁰, während bei der Umsetzung mit $NaCN$ Cyan-cyclohexadienyl-mangan-tricarbonyl $C_6H_6CNMn(CO)_3$ erhalten wird. Dieser Befund steht im Gegensatz zu einer Beobachtung von COFFIELD u. CLOSSON, nach der das "Cyanid des $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ -Kations" die folgende Pyrolyse erleiden soll⁹³:



Wahrscheinlich hat es sich bei dem Ausgangsprodukt dieser Pyrolyse eher um Cyan-cyclohexadienyl-mangan-tricarbonyl gehandelt.

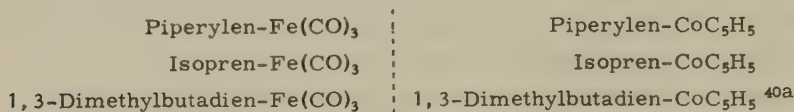
$C_6H_6CNMn(CO)_3$ besitzt auffallende Ähnlichkeit mit der Stammsubstanz $C_6H_7Mn(CO)_3$: Die hellgelben Kristalle lösen sich leicht in nahezu allen organischen Solvenzien, schmelzen bei $77^\circ C$ ($C_6H_7Mn(CO)_3$: $78^\circ C$), sublimieren im Hochvakuum zwischen 75 und $80^\circ C$ und riechen ebenfalls noch schwach terpenartig. Im IR-Spektrum findet sich eine auffallend intensitätsschwache ν -C-N-Bande bei $2232/cm$, die sich allein einer konjugierten Nitrilgruppe zuordnen lässt. Bei 2026 und $1955/cm$ liegen zwei scharfe ν -C-O-Absorptionen. Im übrigen besitzt das Gesamtspektrum Ähnlichkeit mit dem des $C_6H_7Mn(CO)_3$ und $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$, jedoch keinerlei Verwandtschaft mit dem von Benzolkomplexen wie $C_6H_6Cr(CO)_3$ oder $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$:

Tab. 26 IR-Absorptionen einer Sechsring-Komplexe im NaCl-Bereich mit Ausnahme der ν -C-O-Frequenzen

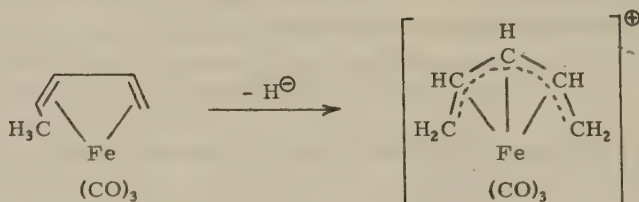
$C_6H_7Mn(CO)_3$	$[C_6H_7Fe(CO)_3]$ $[BF_4]$	$C_6H_6CNMn(CO)_3$	$[C_6H_6Mn(CO)_3]$ $[BF_4]$
3040m	3035s	3049m	3096s
2933m	3003sh	2976w	2959w
2882w	2894w	2924w	
2809s	2829w	2232w	
1453s	1449s	1447w-m	1449s
1433w			
1401m	1408s	1391s	
1323m	1326m	1319w	
1304s	1302s	1302m-s	1284m
		1253s	
1156s	1155	1152m	1170
1139s	⋮	1133w	⋮
1050s	1004	1003m	⋮
990m	951m	980w-m	982
		971sh	
923s	901m	956s	932w
887m	878m	864s	846w
		850sh	
846s	813m	835s	827m
790m	771m	789m	742w-m
730w			679m-s
658ss	676s		664m-s

8. Versuche der Hydridion-Abspaltung von Fe- und Co-Komplexen mit nichtcyclischen 1,3-Dienen

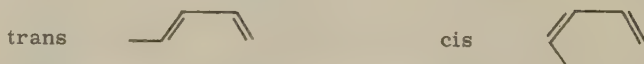
Nach den Erfahrungen mit Verbindungen des 1,3-Cyclohexadiens erschien es denkbar, durch Hydridion-Entzug von offenkettigen, π -gebundenen 1,3-Dienen ebenfalls zu Komplexen mit neuartigen Dien-yl-Ligandensystemen zu gelangen. Folgende Verbindungen wurden mit TPM-fluoborat behandelt:



Namentlich Piperylen-Komplexe sollten möglicherweise zu kationischen Verbindungen des offenkettigen Analogons des Cyclopentadienyl-Liganden, des n-Pentadienyls C₅H₇, führen können:



Mit Ausnahme von 2,3-Dimethylbutadien-kobalt-cyclopentadienyl liess sich an den untersuchten Verbindungen keine Hydridion-Abspaltung unter Bildung eines komplexen Salzes beobachten. Die Reaktionsträgheit der Piperylen-Komplexe könnte man vorläufig damit erklären, dass im π -Komplex ausschliesslich die energetisch begünstigte trans-Form vorliegt, worin die Methylgruppe eine dem Metallatom abgewandte Lage einnehmen muss:



Zur Überprüfung der Annahme, dass erst eine hinreichend grosse Me-H-Wechselwirkung die H⁻-Abspaltung ermöglicht, dürfte die Behandlung von Komplexen des 1,1-Dimethylbutadiens mit TPM-fluoborat geeignet sein.

Als Umsetzungsprodukt von 2,3-Dimethylbutadien-kobalt-cyclopentadienyl wurde ein gelbes, wasserlösliches, jedoch sehr leicht zersetzliches komplexes Salz erhalten, dessen Reinigung allerdings noch nicht geglückt ist. -

Das IR-Spektrum im NaCl-Bereich weist ähnlich wie das von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_6][\text{BF}_4]_2$ wesentlich weniger Banden auf als der in die Reaktion mit TPM-fluoborat eingesezte Dien-Komplex und zeigt im einzelnen folgende Absorptionen: 2976s, 2857sh, 1422sh, 1410s, 1318m, 1294m, 1120-1025ss (B-F), 996ss, 936ss, 769w und 722m-s/cm. Es ist daher möglich, dass das noch nicht näher charakterisierbare komplexe Kation im Zuge einer doppelten Hydridion-Abspaltung entstanden ist.

9. Zum elektrophilen Charakter des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ -Kations

Aufschlussreich über die Natur des kationischen C_7H_7 -Komplexes $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Me}(\text{Co})_3]^+$ (Me = Cr, Mo, W), besonders im Vergleich mit weiteren bis heute bekannten Kation-Komplexen, dürfte sein Verhalten gegenüber nucleophilen Agenzien sein.

Während DAUBEN u. Mitarb.⁹⁸ die Reaktion des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Me}(\text{CO})_3]^+$ -Ions mit Halogenid-Ionen in Aceton gemäss folgender Gleichung angeben:



fanden PAUSON u. Mitarb.^{90b} als Reaktionsprodukte von $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Me}(\text{CO})_3]^+$ -Salzen mit den Alkalisalzen einer Reihe von nucleophilen Anionen in einem nicht näher beschriebenen Medium lediglich eine Addition des Anions am Siebenring[†]):



Eigene Versuche ergaben, dass beim Rühren einer feinen Suspension von trockenem $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ und Alkalihalogeniden, vorzugsweise KJ, in absolutem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur eine Art von Reaktionsverzweigung eintritt:



[†]) Anmerkung b. d. Korrektur: Weitere Beiträge zu dieser Art von Reaktion s. P. L. PAUSON et al., J. chem. Soc. [London] 1961, 3475/98.

Halbquantitative Ausbeutebestimmungen nach Umsetzungen von verschiedener Reaktionsdauer liessen erkennen, dass nach sehr kurzer Zeit (ca. 15 Min.) vorwiegend das salzartige, nach längerem Rühren (1-2 Stdn.) der Suspension jedoch das kovalente Jodid im Überschuss auftrat. Es scheint demnach der kovalente Komplex erst aus dem salzartigen im Sinne einer nucleophilen Addition zu entstehen:



Das Salz $[C_7H_7Cr(CO)_3]J$ ist im Gegensatz zum Tetrafluorborat in Wasser leicht löslich. Versetzt man die orangerote, stundenlang unzersetzt haltbare wässrige Lösung mit den Alkalisalzen nucleophiler Anionen, so fällt unter vollständiger Entfärbung der Lösung stets ein leuchtend roter Niederschlag aus. Auch mit Hilfe eines empfindlichen Manometers lässt sich dabei keine Gasentwicklung feststellen, so dass auch hier lediglich eine nucleophile Addition am Siebenring erfolgt sein kann:

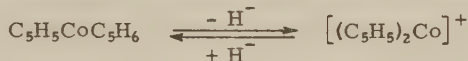


Untersucht wurde die Reaktion mit den folgenden Salzen: $Na[BH_4]$, $NaCN$, $NaOH$ und $NaOCH_3$. - Bemerkenswert ist, dass Natrium-methylat nicht ausschliesslich mit dem im Überschuss vorhandenen Wasser reagiert, sondern sehr rasch zur vollständigen Fällung von $C_7H_7OCH_3Cr(CO)_3$ führt. Entsprechend dem wesentlich schwächer ausgeprägten nucleophilen Charakter des Hydroxyl-Ions ist zur Fällung von $C_7H_7OHCr(CO)_3$ ein Überschuss an $NaOH$ nötig. Die Nucleophilität von Halogenid-Ionen ist für eine Addition in wässriger Lösung bereits zu schwach. - Der Nachweis der entstandenen kovalenten Komplexe als Derivate des Cycloheptatrien-chrom-tricarbonyls liess sich leicht auf Grund der IR-Spektren führen: Sämtliche Verbindungen besitzen an nahezu unveränderter Stelle die charakteristischen Banden des Cycloheptatriens, insbesondere stets drei ν -C-O-Banden bei fast derselben Frequenz wie $C_7H_8Cr(CO)_3$.

Die Versuche lassen erkennen, dass zumindest in wässriger und ätherischer Phase stets nucleophile Addition des Anions am Siebenring eintritt. Damit schliessen sich die Siebenringverbindungen $[C_7H_7Me(CO)_3]^+$ auch in ihren chemischen Eigenschaften eng an die Kationen $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ und $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ an. Die Vermutung liegt nahe, dass in allen drei Fällen auch der gleiche Reaktionsmechanismus gelten könnte.

10. Zum Mechanismus der Hydridion-Abspaltung und der nucleophilen Addition

WILKINSON stellte am Beispiel der in beiden Richtungen ausgeführten Reaktion



folgendes fest ¹⁰⁰:

- 1) Eine Hydridion-Abspaltung von dem komplex gebundenen Cyclopentadien-Liganden C_5H_6 gelingt hier bereits mit ausserordentlich schwachen H^- -Akzeptoren wie etwa mittelstarken BRÖNSTEDT-Säuren.
- 2) Alle Komplexe mit dem Cyclopentadien-Liganden besitzen neben gewöhnlichen $\nu\text{-C-H}$ -Banden eine extrem langwellige und äusserst intensive $\nu\text{-C-H}$ -Absorption.
- 3) IR-spektroskopisch liess sich zeigen, dass nach der Durchführung der obigen Reaktion von rechts nach links bei Verwendung von $\text{Na}[\text{BD}_4]$ das Deuterid-Ion quantitativ die Stelle des aussergewöhnlich langwellig absorbierenden H-Atoms im C_5H_6 -Liganden einnimmt.

WILKINSON folgerte schon aus der letzten Beobachtung, dass das D^- - bzw. H^- -Ion in endo-Stellung zum Metallatom eintritt. Diese Annahme kann nur unter der Voraussetzung richtig sein, dass ein Zusammenhang zwischen dieser endo-Stellung und der extrem niedrigen $\nu\text{-C-H}$ -Frequenz besteht.

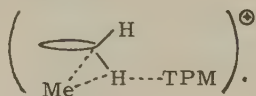
Die Vermutung liegt nahe, dass das endo-H-Atom infolge einer Wechselwirkung mit dem Zentralmetall für die Abspaltung als Hydridion voraktiviert wird. Da im allgemeinen bei organischen Verbindungen die Wellenlänge der $\nu\text{-C-H}$ -Absorption als ein ungefähres Mass für die Elektronendichte des betreffenden H-Atoms gilt, sollte die genauere Betrachtung verschiedener anderer, bisher als Hydridion-Donatoren bekanntgewordener Komplexe weitere Anhaltspunkte für diese Anschauung liefern (Tab. 27).

Bis auf $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ liegen die Werte aller aufgeführten Verbindungen tatsächlich erheblich unterhalb der Frequenz der langwelligsten $\nu\text{-C-H}$ -Absorption einer gewöhnlichen Methylengruppe. Neben der Frequenz wird auch die Intensität der endo-C-H-Bande durch Wechselwirkung mit dem Metallatom erheblich verändert. So ist bei den angeführten Cyclopentadien- und Cyclohexadienyl-Komplexen die langwelligste C-H-Bande zugleich die intensivste des gesamten Spektrums.

Tab. 27 Frequenz der jeweils langwelligsten ν -C-H-Absorption einiger H^- absaltender Komplexe

Verbindung	endo- ν -C-H	Prisma	Lit.
CH_2 in reinen Kohlenwasserstoffen (symmetr. ν -C-H-Schw.)	2853		
$C_6H_8Fe(CO)_3$	2849	LiF	
$C_7H_8Cr(CO)_3$	2843	LiF	
$C_7H_8Mo(CO)_3$	2808	LiF	
$C_6H_7Mn(CO)_3$	2800		(20)
" $C_6H_6FeC_5H_6$ " ^{†)}	2780	NaCl	(83b)
$C_5H_5RhC_5H_6$	2758	LiF	(100)
" $C_6H_3(CH_3)_3FeC_5H_6$ " ^{†)}	2743	NaCl	(83b)
$C_5H_5CoC_5H_6$	2742	LiF	(100)

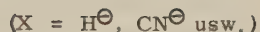
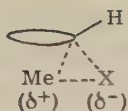
Unter der Annahme einer Wechselwirkung des endo-H-Atoms und des Zentralatoms liesse sich der folgende - schematisch angedeutete - Übergangszustand für den Hydridion-Austritt vorstellen:



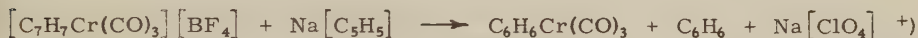
In dem Masse, wie sich die C-H-Bindung und die schwache Me...H-Beziehung lockern, bilden sich die neuentstehenden Bindungen zwischen H und TPM sowie dem Metallatom und dem Ringsystem aus. Die anfangs vorhandene, leichte Wechselwirkung des endo-H-Atoms und des Zentralmetalls lässt sich im Hinblick auf die kürzlich bekannt gewordenen Protonierungsprodukte des Ferrocens und dessen Homologen vom Typ $[(C_5H_5)_2MeH]^+$ ¹⁰¹ sowie verschiedener Carbonylkomplexe ¹⁰² näherungsweise als eine "beginnende innere Protonierung" auffassen.

Verschiedene Befunde, so vor allem das Ergebnis der Deuterierung des $[(C_5H_5)_2Co]^+$ -Ions, sprechen dafür, dass die nucleophile Addition an entsprechende Kation-Komplexe einen ähnlichen Übergangszustand - allerdings in entgegengesetzter Richtung - durchläuft:

^{†)} s. Fussnote S. 78.



Eine Grundvoraussetzung für die ausschliessliche Addition in endo-Stellung ist die plausible Annahme, dass in allen in Frage kommenden Kation-Komplexen das Metallatom insgesamt den grösseren Teil der verfügbaren positiven Ladung trägt als das Ringsystem. Vielleicht lassen sich auf der Grundlage einer sich primär ausbildenden Mehrzentren-Beziehung auch Ansätze für die Deutung der von PAUSON ^{90b} entdeckten, ungewöhnlichen Ringverengung am π -Komplex finden:



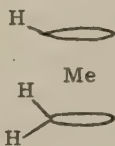
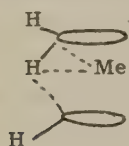
Als weitere experimentelle Hinweise auf einen allgemeinen Eintritt des Anions X⁻ in endo-Stellung dürfen gelten: a) Bei C₆H₆CNMn(CO)₃ die extrem schwache Intensität der ν -C-N-Bande, die der des Benzonitril-chrom-pentacarbonyls ^{40a} vergleichbar ist, sowie das Fehlen einer ν -C-H-Schwingung im Bereich um 2800/cm; b) die Tatsache, dass C₆H₇CNFe(CO)₃ mit TPM-fluoborat allein die CN-Gruppe abspaltet und in [C₆H₇Fe(CO)₃]⁺ übergeht; c) fehlt gleichfalls in allen Komplexen des Typs C₇H₇XCr(CO)₃ eine endo-C-H-Bande.

Die Annahme einer Abspaltung ausschliesslich endo-ständiger H-Atome als H⁻, bedingt durch eine aktivierende H...Me-Wechselwirkung, führt zu der Vermutung, dass unter geeigneten Voraussetzungen auch intramolekulare H⁻-Übergänge möglich sein könnten. So erfüllen von den nachstehend aufgeführten Isomerenpaaren zwar stets beide Isomere die Forderung nach einer abgeschlossenen Edelgas-konfiguration des Metallatoms, jedoch hat sich in den ersten drei Fällen beweisen

"Dien-Form"	"Dienyl-enyl-Form"	Lit.
(C ₅ H ₅) ₂ Ni(O)	C ₅ H ₅ Ni(II)C ₅ H ₇	(103)
(C ₅ H ₅) ₂ Cr(O)(CO) ₂	C ₅ H ₅ Cr(II)C ₅ H ₇ (CO) ₂	(104)
C ₅ H ₆ Cr(O)C ₄ H ₆ (CO) ₂	C ₅ H ₅ Cr(II)C ₄ H ₇ (CO) ₂	(105)
C ₅ H ₆ Fe(O)C ₆ H ₆	C ₅ H ₅ Fe(II)C ₆ H ₇	(83b)

^{+) Anmerkung b. d. Korrektur: Vgl. den bemerkenswerten Vorschlag zum Reaktionsmechanismus; P. L. PAUSON et al., J. chem. Soc. [London] 1961, 3475/87.}

lassen, dass allein die rechts stehende Formulierung den experimentellen Befunden gerecht wird. Es erscheint denkbar, dass verschiedene Darstellungswege - wie z. B. der zu $C_5H_5Ni(II)C_5H_7$ aus $Ni(CO)_4$ und C_5H_6 - intermediär über die Dien-Verbindung führen, und erst in einem letzten Schritt durch intramolekulare Hydridion-Verschiebung den stabileren Dienyl-enyl-metall-Komplex ergeben. Schematisch:



(Die echten Metall-Ring-Bindungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet)

Es darf demnach als sicher gelten, dass Cyclopentadien-Komplexe stets ein sehr grosses Bestreben zur weiteren Stabilisierung durch Ausbilden des Cyclopentadienyl-Liganden zeigen. Daher sollte auch die an letzter Stelle aufgeführte Verbindung der Bruttoformel $C_{11}H_{12}Fe$ eher als Cyclopentadienyl-eisen(II)-cyclohexadienyl vorliegen und nicht als Cyclopentadien-Komplex, wie WILKINSON annimmt ⁺). Allerdings dürfte die experimentelle Behandlung dieser Frage nicht einfach sein, da für beide denkbaren Formen z. B. sehr ähnliche KMR-Spektren zu erwarten sind.

Als bisher ⁺⁺) einzige echte, beständige Cyclopentadien-Komplexe können daher nur die Verbindungen $C_5H_6MeC_5H_5$ (Me = Co, Rh, Ir) gelten, denen die Möglichkeit einer Stabilisierung durch intramolekularen H^- -Übergang versagt ist.

II. Azulen- und Allyl-Komplexe

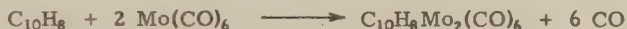
1. Zur Struktur des Azulen-di-molybdän-hexacarbonyls

WILKINSON konnte durch Umsetzung verschiedener reiner Metallcarbonyle mit Azulen eine Reihe von Azulen-metall-carbonyl-Komplexen erhalten ¹⁰⁷, deren Struktur teilweise bis heute noch nicht endgültig aufgeklärt ist. Die in den vor-

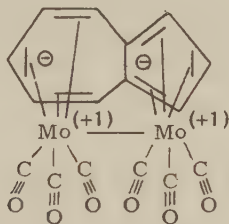
+) Anmerkung b. d. Korrektur: In einer gerade erschienenen Arbeit ¹¹⁷ liefert WILKINSON eine Bestätigung dieser Annahme durch erneute Messung und Diskussion der KMR-Spektren.

++) Anmerkung b. d. Korrektur: In jüngster Zeit wurde ausserdem die Verbindung $C_5H_6Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ beschrieben. Vgl. A. DAVISON, M. L. H. GREEN u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London], 1961, 3172.

angegangenen Abschnitten diskutierten Fälle von intramolekularen Hydridion-Übergängen regten indessen zu dem Gedanken an, dass zuweilen auch ohne den Positionswechsel eines H-Atoms allein ein formaler Elektronenübergang zwischen dem Metallatom und dem Ligandensystem eintreten könnte, so dass z. B. Azulen im Metallkomplex nicht mehr sinnvoll als ein 10π -Elektronensystem zu betrachten wäre. Für den nach der Gleichung



entstehenden Komplex Azulen-di-molybdän-hexacarbonyl liesse sich so die folgende Struktur aufstellen, gemäss der das bicyclische Ringsystem zugleich formal als Cyclopentadienyl- und als Cycloheptadienyl-Ligand aufzufassen wäre:



Hinsichtlich der Elektronenverteilung und Koordinationszahl besteht Ähnlichkeit mit dem dimeren Cyclopentadienyl-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, der nach der folgenden Gleichung entsteht:



Als qualitativer Hinweis auf die formale Ähnlichkeit ist auch die tiefschwarzrote Farbe beider Verbindungen zu nennen. Das Dipolmoment von $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ in Benzol beträgt $7.87 \pm 0.07 \text{ D}^{9b}$, wodurch die Annahme einer cis-ständigen Anordnung beider Mo-Atome gerechtfertigt ist. Darüber hinaus lässt der Vergleich mit dem $3.59 \pm 0.07 \text{ D}$ betragenden Moment des Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}^{9b}$ erkennen, dass das Moment der Azulen-Verbindung entsprechend der vektoriellen Addition zweier nahezu parallel gerichteter $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Partialmomente erwartungsgemäss etwas mehr als das Doppelte des für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ gemessenen Wertes beträgt.

Weitere Hinweise auf die Struktur bietet die Analyse der $\nu\text{-C-O}$ -Absorptionen. Nach Tab. 28 finden sich bei optimaler Auflösung insgesamt fünf Banden.

Tab. 28 ν -C-O-Frequenzen von $C_{10}H_6Mo_2(CO)_6$
(In Klammern Material d. Prismas.)

CS_2 (LiF)	CH_2Cl_2 (NaCl)	KBr (LiF)	Lit. ^{107b}
2024	2018	2017	2033
1065		1987	
1954	1946	1940br	1960
1908	1883	1888	
1888	1862	1854	

Während die langwelligste Absorption mit 1888/cm (CS_2) gerade an der oberen Grenze des für Brücken-CO-Gruppen bekannten Frequenzbereichs liegt, und daher nur mit geringer Wahrscheinlichkeit einer Brückenfunktion zuzuordnen ist, tritt die kurzwelligste Absorption mit 2024/cm nahezu an derselben Stelle auf wie die A_1 -Bande der Verbindungen $C_5H_5W(CO)_3H$ und $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ (vgl. Tab. 5).

Die gefundenen fünf Absorptionen sollte man demnach den C-O-Valenzschwingungen der zwei $Mo(CO)_3$ -Gruppen sinnvoll zuordnen können. Unter der auf Erfahrungen mit Fünfring-Komplexen gestützten Annahme, dass nur die antisymmetrische C-O-Schwingung der an das Pseudo-cycloheptadienyl-System gebundenen $Mo(CO)_3$ -Gruppe eine Aufhebung der Entartung erlitten hat, lässt sich für die in CS_2 gemessenen Werte versuchsweise die folgende Zuordnung aufstellen:

$Mo(CO)_3$ am Fünfring:	A_1	2024
	E	1954
	A_1	1965
$Mo(CO)_3$ am Siebenring:	"E"	{ 1908
		{ 1888

Neben dem hier diskutierten Strukturvorschlag sind noch weitere Möglichkeiten mit cis-ständigen Mo-Atomen, jedoch anderer Anordnung der CO-Gruppen erwogen worden ^{9b}. Die hier vertretene Bindungsauffassung besitzt ihnen gegenüber den Vorteil, dass beiden Mo-Atomen eine volle Edelgasschale zukommt und auch die Annahme eines pentagonal konfigurierten Mo-Atoms ebenso wie

die Möglichkeit einer - für höhere Metalle der 6. Nebengruppe ungewöhnlichen - Brücken-Carbonylgruppe vermieden wird. - Im folgenden seien noch die IR-Absorptionen angegeben, die die Substanz ausser den CO-Banden im NaCl-Bereich besitzt: 3106m, 1527m, 1473s, 1420m, 1377s, 1362s, 1253m, 1198m, 1190sh, 1157w, 1064m, 1030w, 1014w, 985w, 963w, 935m, 921w, 940w, 889m, 862m, 849s, 822ss, 763w, 673m/cm.

2. Zur Existenz eines Bis-azulen-molybdän(0)-Komplexes

Während durch Umsetzung von Azulen mit Metallcarbonylen verschiedene Azulen-metall-carbonyle erhalten worden sind, ist die Reindarstellung eines Bis-azulen-metall-Komplexes als Sandwich-Verbindung bisher nicht gelungen. Bei Anwendung der FISCHER-HAFNER-Methode auf 1,3,5-Trimethyl-azulen und Cr-Halogenide konnte W. SEMMLINGER¹⁰⁸ lediglich zeigen, dass eine Reaktion im gewünschten Sinne eintritt und zuletzt auch violette Produkte erhalten werden. Die bisher vorliegenden Analysen lassen jedoch noch nicht auf reines Bis-1,3,5-Trimethyl-azulen-chrom schliessen.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass offenbar auch eine geeignete Behandlung von Azulen-di-molybdän-hexacarbonyl zu einem carbonyl-freien Azulen-molybdän-Komplex führen kann: Eine wirksame Reinigungsmethode von $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ besteht nach SEMMLINGER darin, dass man gesättigte Lösungen der rohen Substanz in Aceton herstellt und diese anschliessend zur Hälfte am Vakuum einengt. Ein grosser Teil des Komplexes fällt dabei in Form sehr reiner, glitzernder schwarzer Kristalle aus. Bei der analogen Behandlung einer Probe von $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$, das in einem nur mit Korkstopfen verschlossenen Reagenzglas mehrere Monate lang gelagert hatte, fiel nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung nicht wie gewöhnlich ein schwerer, nahezu schwarzer Niederschlag aus, sondern eine feinkristalline, violette Masse. Die Substanz wurde unter N_2 -Schutz abfiltriert, mit nur wenig Aceton gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Eigenschaften: Die violetten Kristalle zersetzen sich an der Luft nach einigen Minuten und sind im Gegensatz zu $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ in N_2 -gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Cyclohexan oder Benzol mit rotvioletter Farbe löslich. Bei rund 100°C tritt im HV noch vor einer merklichen Sublimation Zersetzung ein. In Zersetzungsprodukt liess sich freies Azulen nachweisen. Die C,H-Analyse ergab Werte, die in Anbetracht der sicher nicht ausreichenden Reinigung durchaus für die Verbindung $(C_{10}H_8)_2Mo$ in Betracht kommen:

Gef.	C 69.77	H 5.98%
$(C_{10}H_8)_2Mo$	C 68.2	H 4.54%
$C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$	C 39.3	H 1.64%

Im IR-Spektrum finden sich keine ν -C-O-Absorptionen. Das Gesamtspektrum ist wesentlich bandenärmer als das von $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$. Bemerkenswerterweise besitzen die beiden einzigen innerhalb des Bereichs der Metall-Ring-Schwingungen liegenden Banden sehr ähnliche Frequenzen wie die Ring-Metall-Valenz- und Kippschwingung von Sandwich-Komplexen. Im einzelnen liegen die Absorptionen der Verbindung bei 3021m, 2933w, 1416m-s, 1235m, 1106s, 1011s, 1002s, 975s, 892w, 848s, 816w-m, 800ss, 781ss, 448m und 432s/cm.

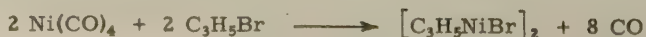
Der Versuch, dieselbe Substanz in grösseren Mengen gezielt aus $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ zu erhalten, ist bisher trotz mannigfacher Variation der Bedingungen nicht geglückt. Lediglich die charakteristische rotviolette Farbe, die sich deutlich von der des gelösten freien Azulens unterscheidet, liess sich wiederholt beobachten.

Am wahrscheinlichsten dürfte die Vermutung sein, dass es sich bei der zufällig erhaltenen Substanz um Bis-azulen-molybdän handelt, worin das Metallatom ähnlich wie in Di-benzol-molybdän sandwich-artig an die Siebenringe der Azulen-Liganden gebunden vorliegt. Möglicherweise eignet sich ein von A. RECK-ZIEGEL kürzlich erst aufgefundenes, neuartiges Verfahren zur Darstellung von Di-aromaten-Komplexen¹⁰⁹ auch zu einer brauchbaren Synthese des Bis-azulen-Komplexes.

3. Das Cyclopentadienyl-kobalt-monocarbonyl-allyl-Kation

Beachtliches theoretisches Interesse verdient die Klasse der besonders in jüngster Zeit intensiv untersuchten Allylkomplexe mit dem Ligandensystem C_3H_5 ¹¹⁰. Dieser Ligand stellt ein wichtiges Übergangsglied von cyclischen Ligandensystemen mit höherer Gliederzahl zu dem als Partner in π -Komplexen bisher noch nicht bekannten tricyclischen System C_3H_3 dar.

Nachdem ein möglicher Weg zu Allylverbindungen des Nickels in der Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Allylhalogeniden aufgefunden worden war¹¹¹, lag es nahe, an Stelle von $Ni(CO)_4$ die Verbindung $C_5H_5Co(CO)_2$ zu verwenden, deren CO-Gruppen sich auch als leicht substituierbar erwiesen haben. Erwartet wurde analog der Reaktionsweise des $Ni(CO)_4$ nach



gleichfalls ein Komplex mit kovalent gebundenem Halogen:



Tatsächlich führte die Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit Allylbromid bei 60°C jedoch zu einem echten komplexen Salz:

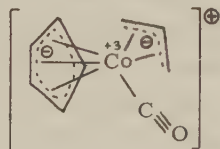


Eigenschaften: Das in unpolaren Solvenzien unlösliche, grünlichgelbe Bromid bildet haltbare, gelbe wässrige Lösungen, aus denen das Kation z.B. mit Tribromid, Perchlorat oder Hexafluorophosphat fällbar ist. Stark polare organische Solvenzien wie Acetonitril oder Aceton führen unter allmählicher Grünfärbung zur Zersetzung des gelösten Komplexes.

Sehr gut handhaben lässt sich hingegen das völlig luftstabile, rein gelbe Hexafluorophosphat, das haltbare Lösungen in Aceton bildet und erst ab 110°C zerfällt.

Im IR-Spektrum des Salzes findet sich ausser den leicht identifizierbaren Banden des C_5H_5 -Liganden¹¹³ und des PF_6^- -Anions Absorptionen bei 1495w, 1475m, 1445s, 1399sh, 1027m, 975m, 953w, 926w, 586s und 390m/cm, die in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von FRITZ¹¹² dem C_3H_5 -Liganden zugeordnet werden können. Eine einzige $\nu\text{-C-O}$ -Bande erscheint bei 2088/cm.

Farbe, Stabilität und die sehr kurzweilige CO-Bande der Verbindung sprechen für die Annahme, dass es sich bei dem komplexen Kation in Analogie zu den Kationen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_6]^{2+}$ um einen Komplex mit formal sechsfach koordiniertem Co(III) handelt. Dem C_3H_5 -Liganden kämen somit zwei Koordinationsstellen zu, so dass die folgende Valenzstrichformel sinnvoll erscheint:



Versuche, durch Umsetzung von Allylhalogeniden mit $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$, Isopren- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ zu weiteren Allyl-Komplexen zu gelangen, führten allein zur Zersetzung des Ausgangskomplexes unter Abscheidung von Metall-halogenid. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ dürfte daher durch eine spezifische Reaktivität ausgezeichnet sein. Es erscheint denkbar, von ihm ausgehend durch Reaktion mit Derivaten des Cyclopropens auch zu Cyclopropenyl-Komplexen zu gelangen.

D. Experimenteller Teil

1. IR-Frequenzmessungen

Sämtliche IR-Absorptionsmessungen wurden an einem wellenlängenlinear registrierenden PERKIN-ELMER Modell 21 durchgeführt. Für Gesamt- und Übersichtsspektren wurde ein NaCl-Prisma verwendet, für genauere Messungen im ν -C-H- und ν -C-O-Schwingungsbereich ein LiF-Prisma und für Untersuchungen im längerwelligen Bereich ab 15μ ein mit einem Spezial-Streulichtfilter ausgerüstetes CsBr-Prisma. Während der Messungen mit CsBr-Optik sorgte ein durch das Innere des Geräts führender, trockener und temperaturkonstanter N_2 -Strom für weitgehende Vermeidung von störenden Banden der Labor-Atmosphäre. Für Übersichtsspektren gelangten KBr-Presslinge oder Nujol- bzw. Hostaflon-Aufschlammungen zur Untersuchung, für Messungen im CsBr-Bereich hauptsächlich Aufschlammungen, während bei Verwendung des hochauflösenden LiF-Prismas vorwiegend Lösungen in absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln vermessen wurden. Im Fall luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen musste die bereits beschriebene Präpariertechnik mittels N_2 -durchströmter Mikro-SCHLENKrohre²⁸ angewandt werden. Die Messgenauigkeit der Frequenz von CO-Banden betrug für LiF-Optik und Lösungen $\pm 1/\text{cm}$. Geeicht wurde das Gerät mittels genau bekannter Atmosphäre-, Ammoniak- und Polystyrol-Banden. Wie ein Vergleich des Frequenzganges verschiedener Verbindungsreihen ergeben hat, deren Glieder sowohl als KBr-Presslinge als auch in Cyclohexan-Lösung vermessen wurden², liefern Lösungsaufnahmen durchweg ein genaueres und verlässlicheres Ergebnis als Festkörper-Spektren. Es zeigte sich, dass die Fehlerbreite von nur einmal gepressten Proben 5-8/cm betrug. Zuverlässigere Werte und vor allem auch eine bessere Auflösung der E-Bande liessen sich jedoch erreichen, indem ein KBr-Pressling insgesamt mindestens dreimal wieder staubfein zerrieben und das erhaltene Pulver erneut zur Tablette gepresst wurde. Sämtliche in Tab. 3 angegebenen Daten sind auf diese Weise erhalten worden.

2. IR-Intensitätsmessungen

Sämtliche Intensitätsmessungen wurden mittels LiF-Optik bei einer Abszissen-spreizung von $50\text{cm}/\mu$, einem Spaltprogramm von 927 und minimal möglicher Geschwindigkeit aufgenommen. Von jeder Substanz wurden unter Variation der Küvetten-Schichtdicke oder der Konzentration der Lösung insgesamt 9 verschie-

dene Messungen ausgeführt. Die aus ihren Interferenzlinien bestimmten Schichtdicken der Flüssigkeitsküvetten betrugen 987, 455 und 223 μ . Die Konzentration der Lösungen lag in der Grössenordnung von 10^{-6} Mol/cm³. Die Höhe der Einwage schwankte bei einer Messgenauigkeit von $1 \cdot 10^{-2}$ mg zwischen 2 und 8 mg. Als Lösungsmittel diente Cyclohexan. Zur Wahrung einer nahezu linearen Grundlinie musste der Vergleichsstrahlengang stets eine Küvette mit reinem Cyclohexan enthalten.

Die Auswertung der Spektren geschah nach dem sog. III. RAMSAY-schen Verfahren^{114,65}, für das unter der Voraussetzung sehr einfacher, glockenförmiger Banden die Gleichung gilt:

$$C = \frac{C'}{N \cdot Z} \left[1 + 0.25 \ln (I_0/I)_{\max} \right]$$

Der Ausdruck $\frac{C'}{N \cdot Z}$ ergibt sich aus der ausplanimetrierbaren Bandenfläche, der Konzentration N und der Schichtdicke Z, während sich die sog. Maximaextinktion $\ln(I_0/I)_{\max}$ aus der Durchlässigkeit an der Stelle der Bandenspitze bestimmen lässt. C wurde somit durch Einsetzen der empirisch zugänglichen Daten in die Formel erhalten und als Mittelwert von 9 verschiedenen Messungen angegeben.

3. Kernmagnetische Resonanzmessungen⁺⁾

Sämtliche KMR-Messungen wurden mit einem Varian Modell 4300 B durchgeführt. Jedes Proberöhrchen enthielt in einer zentrisch angebrachten Kapillare als sog. äussere Standardsubstanzen Essigsäure und Benzol, sowie als sog. inneren Standard einen Tropfen Tetramethylsilan. Die Arbeitsfrequenz betrug teils 40, teils 60 Megahertz.

4. Präparative Arbeiten

a) Darstellung von $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$:

In einem 250-ml-Rundkolben mit N₂-Ansatz und aufgesetztem Rückflusskühler und Hg-Ventil wurden 30 ml (0.225 Mol) Fe(CO)₅, 50 ml (0.48 Mol) 1,3-Cyclohexadien und 20 ml n-Pentan unter N₂-Schutz und bei kräftiger Magnetührung 20 Std. lang mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Nach dem Filtrieren der braunen

⁺⁾ Herrn Dr. W. Brügel, Ludwigshafen/Rh., sei hier freundlichst für die Erlaubnis gedankt, Messungen am Gerät der BASF auszuführen.

Lösung wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen, der Rest wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 46-48°C ging das $C_6H_8Fe(CO)_3$ als orangegelbe Flüssigkeit über. Ausbeute: 21 g = 43% d. Th.

Ber. C 49,12 H 3,65%

Gef. C 49,29 H 3,70%

Sodann wurden 11 g (0,05 Mol) $C_6H_8Fe(CO)_3$ in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst und allmählich eine zuvor filtrierte Lösung von 18 g (0,06 Mol) TPM-fluoborat in 100 ml CH_2Cl_2 unter Schütteln und gelegentlichem Kühlen hinzugegeben. Nach einer halben Stunde wurde durch eine grosse Nutsche filtriert und der Rückstand nacheinander mit CH_2Cl_2 , Äther, Cyclohexan und Pentan bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeiten ausgewaschen und anschliessend im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Produkt war somit analysenrein. - Ausbeute: 14 g = 91,5% d. Th., bez. auf $C_6H_8Fe(CO)_3$.

Ber. C 35,40 H 2,31 Fe 18,3 B 3,54 F 24,9%

Gef. C 35,35 H 2,307 Fe 18,0 B 3,7 F 25,2%

b) Darstellung von $C_6H_7CNFe(CO)_3$:

Zu einer gesättigten wässrigen Lösung von 5 g (0,0166 Mol) $[C_6H_7Fe(CO)_3][BF_4]$ wurde unter Rühren eine gleichfalls gesättigte Lösung von 1 g (0,02 Mol) NaCN gegeben. Es trat eine milchige Trübung ein und nach längerem Stehen die Bildung zweier Phasen. Die schwerere gelbe Phase wurde abgetrennt und in einem evakuierten Exsikkator mehrere Tage lang über P_2O_5 getrocknet. Anschliessend wurde die gelbe Masse im HV bei 60-70°C destilliert. Das Destillat erstarrte dabei langsam in der Vorlage zu festen, hellgelben Klumpen. Durch Chromatographie einer benzolischen Lösung des Produktes über Al_2O_3 (Fa. WOELM, Akt.-Stufe III) wurde die Substanz analysenrein erhalten. Ausbeute: ca. 2 g = 49% d. Th.

Ber. C 49,10 H 2,92%

Gef. C 49,34 H 2,91%

c) Darstellung von $[C_5H_5CoC_6H_6][PF_6]_2$

In einem mit Rückflusskühler, Hg-Ventil und Magnetrührer versehenen 250 ml-Rundkolben wurde unter N_2 -Schutz ein Gemisch aus 14 g (0,078 Mol) rohem $C_5H_5Co(CO)_2$, 70 ml (0,7 Mol) 1,3-Cyclohexadien und 50 ml n-Pentan 144 Stdn. lang mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Zersetzung trat dabei nicht ein.

Nach Entfernen sämtlicher, bis zu Ölpumpenvakuum hin flüchtiger Anteile wurde die tiefrote, nun nahezu feste Masse ^{40a)} in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst, filtriert und darauf langsam unter Rühren mit einer klaren Lösung von 32 g (0.1 Mol) TPM-fluoborat in 200 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 15 Min. wurde der ausgefallene gelbe Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt und nacheinander mit CH_2Cl_2 , Äther und Pentan bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeit ausgewaschen. - Rohausbeute an trockenem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_6][\text{BF}_4]_2$: 12.5 g = 40% d. Th., bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$.

Zur weiteren Reinigung wurde ein Teil unter Rühren in eine konzentrierte wässrige NH_4PF_6 -Lösung eingetragen; der dabei entstehende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig H_2O ausgewaschen, getrocknet und sodann mehrmals nacheinander in Aceton gelöst und mit Äther wieder aus der Lösung gedrückt.

Ber. C 26.80 H 2.50 Co 12.00 P 12.70%

Gef. C 26.84 H 2.50 Co 11.97 P 12.59%

d) Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$

In einem 50 ml-Rundkolben wurde unter N_2 -Schutz ein Gemisch aus 15 ml n-Decan, 10 ml (0.09 Mol) 1,3-Cyclohexadien und 1 g (0.025 Mol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 50 Std. lang bei 160-170°C am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde die gelbe Lösung ebenfalls unter N_2 -Schutz einer vorsichtigen Destillation bei Wasserstrahlpumpen-Vakuum unterworfen, bis nur wenige ml der konzentrierten gelben Lösung übrigblieben. Diese Lösung wurde mit 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und nach Filtration mit einer Lösung von 2.5 g (0.0075 Mol) TPM-fluoborat in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde auf einer kleinen Fritte gesammelt und nacheinander mit CH_2Cl_2 , Äther und Pentan gewaschen und zur endgültigen Reinigung mehrmals in Aceton gelöst und mit Äther wieder aus der Lösung gedrückt. Ausbeute: 0.62 g = 40.7% d. Th., bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

e) Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$

0.2 g (0.00065 Mol) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ wurden in 20 ml dest. H_2O gelöst und unter dem Abzug unter Rühren mit 0.5 g (0.013 Mol) festem NaBH_4 versetzt. Nach 15 Min. wurde der ausgefallene Niederschlag an der Luft abgesaugt und mit H_2O ausgewaschen. Die weitere Reinigung geschah durch mehrmalige Sublimation im HV bei 70-80°C. Ausbeute: 0.047 g = 33% d. Th.

f) Darstellung von $C_6H_6CNMn(CO)_3$

Die Darstellung dieser Substanz erfolgte analog der unter e) angegebenen von $C_6H_7Mn(CO)_3$. Anstelle des festen $NaBH_4$ wurde hier lediglich eine Lösung von 0,5 g (0,01 Mol) $NaCN$ in 10 ml H_2O zugefügt. - Ausbeute: 0,07 g = 49,3% d. Th.

Ber. f. $C_6H_6CNMn(CO)_3$ C 49,40 H 2,48%

Ber. f. $C_6H_6Mn(CO)_2CN$ C 50,30 H 2,81%

Gef. C 49,79 H 2,49%

g) Darstellung von $[C_7H_7Cr(CO)_3][BF_4]$

In einer von K. OEFELE zur Umsetzung leichtsublimierbarer Metallcarbonyle bei höherer Temperatur entwickelten Apparatur¹⁷ wurden 15 g (0,068 Mol) $Cr(CO)_6$ in 60 ml (0,547 Mol) C_7H_8 techn. (Deutsche Shell A.-G.) unter N_2 -Schutz 170 Stdn. lang bei 115-125°C am Rückfluss erhitzt. Alle 8-12 Stdn. mussten grössere Mengen in den Rückflusskühler sublimiertes $Cr(CO)_6$ mechanisch in den Reaktionskolben zurückbefördert werden. - Nach dem Abziehen des überschüssigen Reaktionsmediums blieb eine rote Schmiere zurück, die mit 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und sodann allmählich mit einer Lösung von 30 g (0,091 Mol) TPM-fluoborat in 100 ml CH_2Cl_2 versetzt wurde. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde der orangerote Niederschlag an der Luft auf einer Nutsche gesammelt, mit CH_2Cl_2 , Äther und Pentan ausgewaschen und mehrmals aus Aceton/Äther umgefällt. Ausbeute: 8,5 g = 40% d. Th., bez. auf $Cr(CO)_6$.

h) Darstellung von $C_7H_8Cr(CO)_3$

2 g (0,0064 Mol) $[C_7H_7Cr(CO)_3][BF_4]$ wurden in 5 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Nach mehrstündigem kräftigem Rühren der Lösung war eine anfangs beobachtbare Gasentwicklung abgeklungen. Die Lösung wurde vorsichtig mit 20 ml dest. H_2O verdünnt und mit festem $NaHCO_3$ neutralisiert. Nach Zugabe von 0,75 g (0,02 Mol) $NaBH_4$ entfärbte sich die Lösung unter Bildung eines leuchtend roten Niederschlags, der abfiltriert, mit H_2O gewaschen und im HV bei 50-60°C mehrmals sublimiert wurde. Ausbeute: 0,31 g = 21,2% d. Th.

Ber. C 52,62 H 3,51%

Gef. C 52,87 H 3,66%

i) Darstellung von $[C_7H_7Mo(CO)_3][BF_4]$

Man geht hier zweckmässiger von dem leichter als $C_7H_8Cr(CO)_3$ rein erhältlichen $C_7H_8Mo(CO)_3$ aus. - Eine zuvor filtrierte Lösung von 3 g (0,011 Mol) $C_7H_8Mo(CO)_3$

in 30 ml CH_2Cl_2 wurde in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben langsam mit einer Lösung von 4,5 g (0,013 Mol) TPM-fluoborat in 30 ml CH_2Cl_2 versetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde auf einer G3-Fritte gesammelt, mit CH_2Cl_2 , Äther und Pentan ausgewaschen, mehrmals aus Aceton/Äther umgefällt und am HV getrocknet. Ausbeute: 3,22 g = 82% d. Th.

j) Umsetzung von $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ mit KJ

2 g (0,0064 Mol) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ und 1,7 g (0,01 Mol) KJ wurden scharf getrocknet und fein zerrieben in einem 100-ml-Rundkolben in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Unter N_2 -Schutz wurde die Suspension sodann bei Raumtemperatur mittels eines Magnetrührers kräftig gerührt. Die Rührdauer betrug bei drei verschiedenen, gleich grossen Ansätzen 10 Min., $\frac{1}{2}$ und 1 Stde. Die Reaktionsmischung wurde anschliessend unter N_2 -Schutz durch eine G3-Fritte filtriert. Der nach Abziehen des THF erhaltene rote Rückstand des Filtrats wurde in Benzol gelöst, die Lösung mehrmals über Al_2O_3 chromatographiert und das so isolierte $\text{C}_7\text{H}_7\text{JCr}(\text{CO})_3$ ausgewogen. Der auf der Fritte zurückgebliebene Rückstand wurde nach dem Auswaschen mit THF mit dest. H_2O aufgenommen, die rote Lösung durch die Fritte gesaugt und bis zur Entfärbung mit einer gesättigten wässrigen Lösung von NaBF_4 versetzt. Aus der Menge des ausgefallenen $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ wurde nach dem Auswaschen und Trocknen der Anteil des zuvor gebildeten $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{J}$ berechnet. - Ausbeuten:

Zeit [Min.]	$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{J}$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{JCr}(\text{CO})_3$
10	1,58 g = 70%	0,57 g = 24%
30	0,75 g = 33%	0,74 g = 32%
60	0,43 g = 19%	1,42 g = 63%

k) Darstellung von $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Mo}_2(\text{CO})_6$

Ein Gemisch aus 5,8 g (0,022 Mol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 1,3 g (0,01 Mol) Azulen, 25 ml n-Octan und 10 ml Cyclohexan wurde in einem 50 ml-Kolben unter N_2 -Schutz 64 Stdn. lang zwischen 120 und 130°C am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch unter N_2 -Schutz durch eine G3-Fritte gesaugt und der schwarze Rückstand mit Cyclohexan und Pentan ausgewaschen. Rohausbeute nach sechsständigem Trocknen am HV bei 40-50°C: 4,7 g = 95% d. Th.

Die weitere Reinigung geschah durch mehrmals hintereinander ausgeführtes Lösen aliquoter Teile in Aceton und Einengen der filtrierten, gesättigten Lösungen

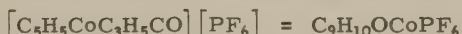
auf ca. ein Drittel des Anfangsvolumens. Dabei fällt sehr reines, feinkristallines $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ aus.

Ber. C 39.30 H 1.64%

Gef. C 39.62 H 1.57%

1) Darstellung von $[C_5H_5CoC_3H_5CO][PF_6]$

In einem 50-ml-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Hg-Ventil wurde unter N_2 -Schutz ein Gemisch aus ca. 5 g (0.028 Mol) $C_5H_5Co(CO)_2$, 10 g (0.083 Mol) Allylbromid und 5 ml Cyclohexan 5 Stdn. lang bei $60^\circ C$ kräftig gerührt. Das ausgefallene grünlichgelbe Pulver wurde unter N_2 -Schutz abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und in dest. H_2O gelöst. Durch Zufügen einer gesättigten wässrigen Lösung von 5.5 g (0.034 Mol) NH_4PF_6 wurde das Kation als Hexafluorophosphat ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Äther wurde das Salz mehrmals nacheinander in Aceton gelöst und mit Äther wieder aus der Lösung gedrückt. Ausbeute nach Trocknen am HV: 3.4 g. = 36% d. Th.



Ber. C 31.97 H 2.98 Co 16.94 P 9.16 F 33.72%

Gef. C 31.98 H 3.07 Co 17.4 P 8.9 F 33.3%

m) Darstellung von $C_5H_5Co(CO)_2$

Da diese Substanz lediglich als Zwischenprodukt zur weiteren Umsetzung verwendet wurde, genügte die folgende einfache Methode: 33 g (0.105 Mol) technisch-rohes $Co_2(CO)_8$ wurden in ca. 250 ml frisch destilliertem, monomerem C_5H_6 gelöst und in einem mit Rückflusskühler und Hg-Ventil versehenem 500-ml-Rundkolben 8 Stdn. lang stark gerührt. Nach weiteren 12 Stdn. Rühren bei $50-60^\circ C$ war die anfangs sehr starke Gasentwicklung völlig abgeklungen. Am Wasserstrahlpumpen-Vakuum wurde alles noch vorhandene C_5H_6 abgezogen. Die zurückbleibende Lösung bestand aus einem nahezu konstant siedendem Gemisch aus $C_5H_5Co(CO)_2$ und dimerem Cyclopentadien, dessen Trennung äusserst mühsam gewesen wäre. Wie sich gezeigt hat, verhält sich Dicyclopentadien jedoch bei allen hier in Frage kommenden weiteren Umsetzungen des in der Mischung enthaltenen $C_5H_5Co(CO)_2$ wie ein inertes, hochsiedendes Lösungsmittel. - Die Dosierung des $C_5H_5Co(CO)_2$ für weitere Reaktionen erfolgte unter der Annahme, dass das Gesamtvolumen der Flüssigkeitsmischung anfangs ca. 80% des theoretisch zu erwartenden $C_5H_5Co(CO)_2$ enthielt.

n) Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit 1,3-Dienen

Die Darstellung aller 1,3-Dien-Komplexe des Typs $\text{DienFe}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoDien}$ geschah analog den unter a) bzw. c) angegebenen Verfahren durch Umsetzung des Carbonyls und des Diens unter UV-Lichtbestrahlung. Es erwies sich als zweckmässig, zur Vermeidung von Verlusten bei der Bestrahlung im Reaktionsgemisch stets eine inerte, sehr niedrigsiedende Komponente zuzusetzen, die durch ständigen Wärmeaustausch mit dem Kühlersystem ein Ansteigen der Reaktionstemperatur über 30°C hinaus vermeiden soll. Diese Temperatur-Regulierung besorgten teils die 1,3-Diene selbst (Isopren, Piperylen), oder n-Pentan. - Es zeigte sich ferner, dass zur vollständigen Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ meist eine erheblich grössere Zeit erforderlich war als im Fall des $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die Reinigung der erhaltenen Komplexe gelingt nach Abzug des Lösungsmittels stets durch HV-Destillation und anschliessende Chromatographie über Al_2O_3 .

o) Darstellung von Triphenylmethyl (= TPM-)-tetrafluorborat

In Anlehnung an eine von WITSCHONKE und KRAUS zuerst beschriebene Methode¹¹⁵ wurden in eine durch ein Eisbad gekühlte Polyäthylenflasche mit Schraubverschluss ca. 100 ml flüssiger HF einkondensiert. Anschliessend wurden unter vorsichtigem Umrühren mit einem Kupferspatel 100 g Triphenylchlormethan im HF gelöst. Unter einem gutziehenden Abzug wurde die Lösung sodann in einer grossen Platinschale eingedampft. Die zurückbleibende feste Masse wurde in ca. 250 ml Benzol gelöst. Nach halbstündigem Durchleiten eines starken BF_3 -Stroms durch die Lösung wurde der entstandene gelbe Niederschlag auf einer grossen Nutsche gesammelt, mit Benzol und Cyclohexan gründlich ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufbewahrt wurde das Produkt in einem grossen SCHLENKrohr unter N_2 -Schutz.

p) Darstellung von NH_4PF_6

In Anlehnung an das bei BRAUER angegebene Verfahren¹¹⁶ wurden in ein grosses, starkwandiges Reagenzglas 4.7 g (0.022 Mol) PCl_5 eingefüllt, 11.6 g (0.31 Mol) trockenes NH_4F darauf geschichtet und schliesslich nochmals 4.7 g PCl_5 hinzugegeben. Mit einem langen Spatel wurden die Reaktionspartner solange innig miteinander vermischt, bis die Temperatur des anfangs sehr heiss gewordenen Gefässes wieder nahezu auf Handwärme abgesunken war. - Das weisse trockene Pulver wurde in ein Vorratsgefäss übergeführt. Es besteht aus einem Gemisch aus NH_4PF_6 und NH_4Cl im Molverhältnis 1 : 5 bzw. im Gewichtsverhältnis von

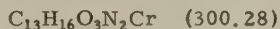
ca. 1 : 1. Zur Fällung schwerlöslicher Hexafluophosphate kann dieses Gemisch unter Berücksichtigung des NH_4PF_6 -Anteils direkt verwendet werden.

q) $(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$

5 g (0.021 Mol) N,N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin-dihydrochlorid wurden unter N_2 -Schutz in eine Lösung von 2 g (0.05 Mol) festem NaOH in 20 ml N_2 -gesättigtem H_2O eingetragen. Die wässrige Lösung wurde zweimal ausgeäthert, und das nach Abdunsten des Äthers erhaltene freie Amin über Nacht im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Sodann wurde die Gesamtmenge desamins zusammen mit 4,2 g (0.02 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 50 ml n-Octan in einen N_2 -gefüllten, mit OEFELE-Rückflusskühler und Hg-Ventil versehenen 100-ml-Rundkolben gegeben. Nach sechsstündigem Erhitzen der Mischung am Rückfluss (125°C) war die anfangs sehr heftige Gasentwicklung abgeklungen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der tiefgelbe, kristalline Rückstand anschliessend auf einer Fritte mehrmals mit kaltem n-Pentan ausgewaschen.

Ausbeute an rohem N,N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin-chrom-tricarbonyl nach dem Trocknen am Vakuum: 4.8 g = 80% d. Th., bez. auf das eingesetzte $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Die weitere Reinigung geschah durch einmaliges Umkristallisieren aus Benzol.



Ber. C 52.00 H 5.37 N 9.33%

Gef. C 52.17 H 5.32 N 8.98%

Der aus tiefgelben Kristallnadeln bestehende Komplex ist im Gegensatz zum freien Amin nicht sublimierbar, nahezu unlöslich in allen unpolaren Lösungsmitteln, völlig luftstabil und zersetzt sich ohne zu schmelzen ab ca. 140°C . Wegen der geringen Löslichkeit in Benzol konnte darin kein Dipolmoment bestimmt werden. Als sehr schwache Base löst sich der Komplex in konz. Salzsäure, beim Verdünnen mit Wasser fällt jedoch der gelbe Neutralkomplex wieder aus. Beim Durchleiten von HCl-Gas durch eine ätherische Lösung entsteht ein Niederschlag aus nahezu weissem Chlorhydrat, der an der Luft rasch Wasser anzieht und den gelben Neutralkomplex zurückbildet.

Die Bildungsfreudigkeit dieses Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivats übertrifft die sämtlicher anderen bisher bekannten Homologen einschliesslich des N-Dimethylanilin-Komplexes.

E. Zusammenfassung

Systematische Untersuchungen der C-O-Valenzschwingungsfrequenz verschiedenster Aromaten-metall-carbonyle, der "chemischen Verschiebung" der Ringprotonen, der Dipolmomente und ν -C-O-Absorptionsintensitäten einiger Verbindungen liefern sichere experimentelle Hinweise dafür, dass die Metall-Ligand-Bindung aller π -Komplexe nur dann sinnvoll erfasst und beschrieben werden kann, wenn man die Gesamtbindung in einen "Ligand-Metall-Donor-" und einen "Metall-Ligand-Rückbindungsanteil" zerlegt betrachtet. Von allen heute bekannten Metallcarbonyl-Komplexen dürfte das $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kation einschliesslich seiner Homologen die bisher einzige Verbindung mit überwiegender Carbonyl-Metall-Donorbindung sein. - Ein Vergleich der Ligandensysteme C_4R_4 , C_5H_5 , C_6H_6 und C_7H_7 ergab in guter Übereinstimmung mit einfachen Aussagen der Molecular-Orbital-Theorie, dass die Metall-Sechsring-Bindung die relativ ausgeprägteste Ring-Metall-Donorbindung besitzt. Die KMR-spektroskopisch nahezu gleich gross gefundene Elektronendichte auf dem komplex gebundenen Fünf- und Siebenring führt zu der Vermutung, dass die Fünfring-Metall-Rückbindung vorwiegend noch π -, die Siebenring-Metall-Rückbindung schon zu einem grossen Teil δ -Charakter trägt, so dass die z. B. für den ungeladenen Vanadin-Komplex bisher gebrachte Formulierung $\text{C}_7\text{H}_7 \overset{\delta+}{\text{V}} \overset{\delta-}{\text{}} (\text{CO})_3$ weniger sinnvoll erscheint.

Eine systematische Zusammenstellung der ν -C-O-Frequenzen von gemischten Komplexen vor allem mit der Di-, Tri- und Tetracarbonyl-Gruppierung erlaubte unter Einbeziehung wichtiger Daten aus der Literatur vielfach rasche und sichere Aussagen über verschiedene Eigenschaften bekannter und vor allem neu dargestellter CO-haltiger Komplexe: Über Zuordnungsmöglichkeiten der CO-Banden, Zahl der CO-Liganden, Symmetrieverhältnisse des Gesamtkomplexes oder des Zweitliganden, freie Ionenladungen des Komplexes, die Anwesenheit von CO-Brücken und auch über die Donor- und Akzeptoreigenschaften von Zweitliganden. Bemerkenswert ist, dass ungeladene olefinische Liganden offenbar ein stärkeres π -Donorvermögen als CO, jedoch ein vergleichbares Rückbindungsvermögen zu besitzen scheinen.

Im Zuge präparativer Arbeiten gelang die Darstellung der drei neuartigen Kation-Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_6]^{2+}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_3\text{H}_5\text{CO}]^+$. Die beiden ersten Verbindungen lassen sich durch Entzug eines bzw. zweier Hydridionen

mit Trityl-fluoborat von den entsprechenden Cyclohexadien-Komplexen $C_6H_8Fe(CO)_3$ und $C_5H_5CoC_6H_8$ erhalten. Das Cyclohexadienyl-System C_6H_7 des $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ -Kations weicht in seinen Eigenschaften als π -Komplex-Ligand nur wenig von denen des Cyclopentadienyl-Liganden ab. -

Es liess sich zeigen, dass das Kation $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ analog wie die Komplexe $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$, $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$ und auch $[(C_5H_5)_2Co]^+$ nucleophile Anionen wie z. B. CN^- oder H^- am Ring addiert und so die Möglichkeit zur Darstellung ungeladener Derivate $C_6H_7RFe(CO)_3$ bietet. Umgekehrt lässt sich aus dem unschwer zugänglichen $C_6H_7Mn(CO)_3$ durch Hydridion-Entzug leicht das $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ -Kation gewinnen, das bisher nur erheblich schwieriger zu erhalten gewesen war.

Es bestehen verschiedene Anzeichen dafür, dass sowohl die hier behandelte Hydridion-Abspaltung als auch umgekehrt die Anlagerung nucleophiler Partner den gleichen Mehrzentren-Übergangszustand durchläuft, wobei der abzuspaltende oder anzulagernde Rest stets endo-ständig zum Zentralmetallatom angeordnet sein muss.

Das Kation $[C_5H_5CoC_3H_5CO]^+$ stellt den ersten kationischen π -Allyl-Komplex dar und darf zugleich auch als der erste einkernige kationische Carbonylkomplex des Kobalts gelten. Seine Darstellung gelang durch Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)_2$ mit Allylbromid.

Für spektroskopische Untersuchungen wurde ein neues Derivat des Benzol-chrom-tricarbonyls, N,N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin-chrom-tricarbonyl $(N(CH_3)_2)_2C_6H_4Cr(CO)_3$, aus dem freien Amin und $Cr(CO)_6$ dargestellt. Bei dem in dieser Verbindung komplex gebundenen aromatischen Amin handelt es sich um das bis heute stärkste π -Donorsystem, das als Ligand in Komplexen des Typs $ArCr(CO)_3$ vorliegt. Die Erniedrigung der ν -C-O-Frequenzen gegenüber $C_6H_6Cr(CO)_3$ beträgt nahezu 40/cm.

Für den schon bekannten Azulen-Komplex $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ wurde unter Berücksichtigung des Dipolmoments und der ν -C-O-Absorptionen eine Struktur mit zwei cis-ständigen $Mo(CO)_3$ -Gruppen vorgeschlagen, worin der Azulen-Ligand formal zugleich die Funktion eines Cyclopentadienyl- und eines Cycloheptadienyl-Systems ausübt. - Die bisher noch unkontrollierte Bildung einer carbonylfreien, violetten Azulen-Molybdän-Verbindung aus $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ spricht für die wahrscheinliche Existenz eines Bis-azulen-molybdän-Komplexes.

F. Literaturverzeichnis

- 1) Zusammenfassende Darstellungen; a) E. O. FISCHER u. H. P. FRITZ in "Recent Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" Bd. 1, S. 55, New York 1959; b) G. WILKINSON u. F. A. COTTON in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 1, S. 1, New York 1959, c) P. L. PAUSON, Proceed. chem. Soc. [London] 1960, 297; d) "Organometallic Chemistry", herausgeg. v. H. H. ZEISS, New York 1960; e) G. E. COATES, "Organometallic Compounds", 2. Aufl. London 1960; f) E. O. FISCHER u. H. P. FRITZ, Angew. Chem. 73, 353 [1961]
- 2) R. D. FISCHER, Diplomarbeit, Univ. München 1959.
- 3) vgl. etwa: L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", Ithaca (N. Y.) 1945, S. 251
- 4) H. H. JAFFE u. M. ORCHIN, Tetrahedron 9, 212 [1960]
- 5) W. F. EDGELL, J. HUFF, J. THOMAS, H. LEHMAN, C. ANGELL u. G. ASATO, J. Amer. chem. Soc. 82, 1254 [1960]; vgl. auch den Artikel v. J. W. RICHARDSON in 1d)
- 6) vgl. auch: F. A. COTTON, A. D. LIEHR u. G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 175 [1955]
- 7) vgl. a) F. C. WILSON u. D. P. SCHOMAKER, J. chem. Phys. 27, 809 [1957]; b) J. D. DUNITZ u. P. PAULING, Helv. Chim. Acta 43, 2188 [1960]
- 8) a) E. O. FISCHER u. K. ÖFELE, Chem. Ber. 90, 2532 [1957]; b) G. NATTA, R. ERCOLI u. F. CALDERAZZO, Chim. e l'Ind. 40, 287 [1958]; c) B. NICHOLLS u. M. C. WHITING, Proceed. chem. Soc. [London] 1958, 152.
- 9) a) E. O. FISCHER u. S. SCHREINER, Chem. Ber. 92, 938 [1959], b) K. FICHTEL, Dissert. Univ. München 1961; c) z. T. v. K. FICHTEL, noch unveröffentl.
- 10) E. W. RANDALL u. L. E. SUTTON, Proceed. chem. Soc. [London] 1959, 93
- 11) a) W. HÜBEL, E. H. BRAYE, A. CLAUSS, E. WEISS, U. KRUEKE, D. A. BROWN, G. D. S. KING u. C. HOOZAND, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 204 [1959]; b) W. HÜBEL u. E. H. BRAYE, ibid. 10, 250 [1959].
- 12) R. P. M-WERNER u. S. A. MANASTYRSKYJ, J. Amer. chem. Soc. 83, 2023 [1961]
- 13) vgl. auch: H. P. FRITZ, Z. Naturf., 16b, 415 [1961]
- 14) E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 236 [1956]
- 15) vgl. N. KRIEBITZSCH, Dissert. T. H. München 1961.
- 16) E. O. FISCHER u. K. ÖFELE, Chem. Ber. 93, 1156 [1960]
- 17) K. ÖFELE, Dissert. T. H. München, 1960
- 18) Vgl. a) H. SPEISER, Diplomarbeit Univ. München 1960; b) W. FRÖHLICH, Dissert. Univ. München 1961.
- 19) R. P. DODGE u. V. SCHOMAKER, Nature [London], 186, 798 [1960]
- 20) G. WINKHAUS u. G. WILKINSON, Proceed. chem. Soc. [London] 1960, 311
- 21) H. J. DAUBEN jr. u. D. J. BERTELLI, J. Amer. Chem. Soc. 83, 497 [1961]

- 22) R. F. HECK u. D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. 83, 1097 [1961]
23) E. O. FISCHER u. K. ÖFELE, Angew. Chem. 73, 581 [1961]
24) K. KAWAI u. H. MURATA, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1008 [1960]
25) E. W. ABEL, M. A. BENNETT u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 2323
26) J. P. MORTENSEN, Dissert. T. H. München 1960
27) F. WILLE u. L. CAPELLER noch unveröffentl.
28) O. VOHLER, Dissert. T. H. München 1957
29) F. A. COTTON u. F. ZINGALES, J. Amer. chem. Soc. 83, 351 [1961]
30) H. STAMMREICH, Vortrag chem. Koll. T. H. München 1961
31) J. W. CABLE u. R. K. SHELINE, Chem. Reviews 56, 1 [1956]
32) vgl. J. W. RICHARDSON in 1d).
33) C. P. SMYTH u. K. B. McALPINI, J. Amer. chem. Soc. 56, 653 [1934]
34) vgl. H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim 1959, S. 220
35) J. chem. Phys. 20, 175 [1952]
36) R. C. TAYLOR, J. chem. Phys. 26, 1131 [1957]; G. W. BETHKE u. M. K. WILSON, ibid., S. 1118; R. D. COWAN, idid. 18, 1101 [1950]
37) R. SUHRMANN, G. WEDLER u. G. KRÜGER, Z. physik. Chem. N. F. 16, 132 [1958]
38) E. O. FISCHER u. K. FICHTEL, Chem. Ber. 94, 1200 [1961]
39) H. P. KÖGLER u. E. O. FISCHER, Z. Naturf. 15b, 676 [1960]
40) a) W. FRÖHLICH, Dissert. Univ. München 1961, b) G. WINKHAUS u. G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1960, 1083
41) a) E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER u. P. KUZEL, Chem. Ber. 93, 3006 [1960], b) H. P. FRITZ, H. KELLER u. E. O. FISCHER, Naturwiss. 48, 518 [1961]
42) E. O. FISCHER u. W. FRÖHLICH, Z. Naturf. 15b, 266 [1960]
43) J. G. MURRAY, J. Amer. chem. Soc. 81, 752 [1959]
44) E. O. FISCHER u. M. HERBERHOLD, noch unveröffentlicht
45) E. O. FISCHER u. K. ULM, Z. Naturf. 15b, 59 [1960]
46) E. O. FISCHER u. P. KUZEL, Z. Naturf. 16b, 475 [1961]
47) G. BRIEGLEB u. J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., Ber. Bunsengesellsch. 63, 6 [1959], dort weitere Lit.
48) P. CORRADINI u. G. ALLEGRA, J. Amer. chem. Soc. 81, 2271 [1959]
49) O. W. STAROWSKIJ u. Ju. T. STRUTSCHKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 135, 620 [1960]
50) W. HIEBER, W. ABECK u. H. K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 [1959]
51) R. P. M. WERNER u. H. E. PODALL, Chem. u. Ind. 1961, 144.

- 52) W. HIEBER u. Th. KRUCK, Angew. Chem. 73, 580 [1961]
- 53) E. O. FISCHER, K. FICHTEL u. K. ÖFELE, Chem. Ber. 94 im Druck
- 54) A. SACCO u. L. NALDINI, Gazz. chim. ital. 86, 207 [1956];
A. SACCO, Ann. chim. (Roma), 48, 225 [1958].
- 55) G. HERZBERG, Infra-red and Raman Spectra, Van Nostrand, New York 1956, S. 193.
- 56) W. HIEBER, H. HEUSINGER u. O. VOHLER, Chem. Ber. 90, 2425 [1957]
- 57) H. MURATA u. K. KAWAI, J. chem. Phys. 26, 1355 [1957]
- 58) R. S. NYHOLM u. L. N. SHORT, J. chem. Soc. [London], 1953, 2670
- 59) loc. cit 55), S. 173/174
- 60) R. D. LOVELL u. E. A. JONES J. Mol. Spectroscopy 4, 173 [1960]
- 61) D. CASSIMATIS u. B. P. SUSZ, Helv. Chim. Acta 53, 852 [1960]
- 62) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 [1953]; ibid. 275, 210 [1954]
- 63) R. POIBLANC u. M. BIGORGNE, Compt. rend. 250, 1064 [1960]
- 64) G. GLOCKLER, J. phys. Chem. 62, 1049 [1958] D. BRÜCK u. G. SCHEIBE,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. 61, 901 [1957]
- 65) vgl. etwa: E. D. SCHMID, Dissert. Univ. Freiburg/Brsg. 1956;
W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1957,
S. 270 ff.; J. LECOMTE, Spectroscopie dans l'infrarouge, in Handbuch
d. Physik, Bd. 26, S. 875 ff.
- 66) R. MECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. 54, 38 [1950]
- 67) loc. cit 34), S. 488 ff.
- 68) G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN u. J. H. RICHARDS,
J. Amer. chem. Soc. 82, 5846 [1960]
- 69) H. P. FRITZ u. H. KELLER, Z. Naturf. 16b, 231 [1961]
- 70) E. W. ABEL, A. SINGH u. G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1959, 1067
- 71) H. P. FRITZ u. R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960]
- 72) siehe: G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe,
Berlin 1961, im Erscheinen.
- 73) nach J. W. RICHARDSON, loc. cit. 1d), S. 23
- 74) Vgl. loc. cit. 1e), S. 334 ff.
- 75) Vgl. etwa: loc. cit. 1b), S. 85 ff.; 1d) S. 23 ff.; 1e) S. 237 ff.
- 76) E. HÜCKEL, Grundzüge d. Theorie d. ungesättigten und aromatischen
Verbindungen, Berlin 1938; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. 61, 866 [1957]
- 77) H. HARTMANN, Z. Naturf. 15a, 993 [1960]
- 78) E. RUCH, persönl. Mitteilung an H. P. FRITZ
- 79) a) H. P. FRITZ u. W. LÜTTKE, V. Intern. Konf. Koord.-Chem. London 1959,
Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 13, 123; b) F. JELLINEK, Nature [London]
187, 871 [1960]; c) H. P. FRITZ u. J. MANCHOT, Spectrochim. Acta,
im Erscheinen.

- 80) E. RUCH, Tagungsber. Chem. Ges. DDR, Hauptjahrestagg. Leipzig 1955, Akademie-Verlag, Berlin 1956, S. 125.
- 81) H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH u. R. FORNERIS, Chem. Ber. 92, 3246 [1959]
- 82) E. O. FISCHER u. R. BÖTTCHER, Chem. Ber. 89, 2397 [1956]
- 83) a) T. H. COFFIELD, V. SANDEL u. R. D. CLOSSON, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5826 [1957]; b) M. L. H. GREEN, L. PRATT u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1960, 989
- 84) C. PALM, Dissert. T. H. München 1959
- 85) R. BURTON, M. L. H. GREEN u. G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1958, 1592
- 86) R. BURTON, L. PRATT u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. 1961, 594
- 87) O. S. MILLS u. G. ROBINSON, Proceed. chem. Soc. [London] 1960, 421
- 88) B. F. HALLAM u. P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1958, 642
- 89) H. J. DAUBEN jr., L. R. HONNEN u. K. M. HARMON, J. Org. Chem. 25, 1442 [1960], dort weitere Lit.
- 90) a) H. J. DAUBEN jr. u. L. R. HONNEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 5570 [1958]; b) J. D. MUNRO u. P. L. PAUSON, Proceed. chem. Soc. [London] 1959, 267
- 91) W. BONTHRONE u. D. H. REID, Chem. and Ind. 1960, 1192
- 92) E. O. FISCHER u. H. P. KÖGLER, Z. Naturf. 13b, 197 [1958]
- 93) T. H. COFFIELD u. R. D. CLOSSON, Abstr. 134. Amer. Chem. Soc. Tagg. 1958, Org. Dov. S. 59.
- 94) W. ZAPF, Dissert. T. H. München 1958
- 95) a) P. CHINI u. R. ERCOLI, Gazz. chim. ital. 88, 1170 [1958]; b) E. O. FISCHER u. O. BECKERT, Angew. Chem. 70, 744 [1958]
- 96) M. TSUTSUI u. H. H. ZEISS, J. Amer. chem. Soc. 83, 825 [1961]
- 97) H. J. DAUBEN jr., persönl. Mitteilung
- 98) H. J. DAUBEN jr., L. R. HONNEN, T. J. PRATT u. D. J. BERTELLI, 15, Amer. Chem. Southwest Reg. Meeting 1959, Abstr. S. 89
- 99) R. P. M. WERNER u. T. H. COFFIELD, Chem. and Ind. 1960, 936
- 100) M. L. H. GREEN, L. PRATT u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753
- 101) T. J. CURPHER, J. O. SANTER, M. ROSENBLUM u. J. H. RICHARDS, J. Amer. chem. Soc. 82, 5249 [1960]
- 102) A. DAVISON u. G. WILKINSON, Proceed. chem. Soc. [London] 1960, 356; D. S. TRIFAN u. R. BACSKAI, J. Amer. chem. Soc. 82, 5010 [1960]
- 103) E. O. FISCHER u. H. WERNER, Tetrah. Letters Nr. 1, S. 17 [1961]
- 104) E. O. FISCHER u. K. ULM, Chem. Ber., im Druck
- 105) H. P. FRITZ, H. KELLER u. E. O. FISCHER, Naturwiss. 48, 518 [1961]
- 106) R. P. M. WERNER, Z. Naturf. 16b, 478 [1961]

- 107) a) R. BURTON, L. PRATT u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1960, 4290;
b) R. BURTON u. G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1958, 1205
- 108) noch unveröffentlicht
- 109) noch unveröffentlicht
- 110) Vgl. z. B.: E. O. FISCHER u. G. BÜRGER, Chem. Ber. 94 im Druck
u. die dort angeführte Lit.
- 111) E. O. FISCHER u. G. BÜRGER, Z. Naturf. 16b, 77 [1961]
- 112) H. P. FRITZ, Chem. Ber. 94, 1217 [1961]
- 113) H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959]
- 114) D. A. RAMSAY, J. Amer. chem. Soc. 74, 72 [1952]
- 115) C. R. WITSCHONKE u. C. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. 69, 2472 [1947]
- 116) G. BRAUER, Präparative Anorganische Chemie I, Stuttgart 1960 S. 187
- 117) D. JONES u. G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1961, 1408
- 118) H. STAMMREICH, Vortrag V. Europ. Kongress f. Molekülspektroskopie, Amsterdam 1961.
- 119) G. V. D. TIERS, 137. Tagg. Amer. Chem. Soc., Cleveland 1960, Org. Div. Abstr. S. 4-0.

Lebenslauf

Als Sohn des Chemikers Hellmuth Fischer und seiner Ehefrau Irene, geb. Jahn, wurde ich, Rainer Dieter Fischer, am 13. April 1936 in Berlin geboren. - Die Volksschule besuchte ich ab 1942 in Berlin-Charlottenburg, Senftenberg/Nl. und Berlin-Kladow, bis ich im Herbst 1946 in die Wald-Oberschule Berlin-Charlbg. eintrat. Von 1950 bis 1952 war ich Schüler der Hellenstein-Oberschule in Heidenheim/Brenz und ab 1952 bis zur Reifeprüfung im Mai 1954 des Realgymnasiums in Ettlingen/Baden. - Im Sommersemester 1954 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, legte dort im Juni 1956 die Diplom-Vorprüfung ab und setzte anschliessend das Chemie-Studium an der Universität München fort. Dort bestand ich im Juli 1958 die Diplom-Hauptprüfung. In der Zeit von September 1958 bis Mai 1959 fertigte ich im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. O. Fischer am Institut für Anorganische Chemie der Universität München die Diplomarbeit an und im Anschluss daran bis zum Juni 1961 ebenfalls bei Prof. Fischer die vorliegende Dissertation.

